

Über die Blei-Wasserstoff- und Blei-Sauerstoff-Bindung

von

RÜDIGER HÖNIGSCHMID-GROSSICH

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555224_0115

Über die Blei-Wasserstoff- und Blei-Sauerstoff-Bindung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
RÜDIGER HÖNIGSCHMID-GROSSICH
aus Wien

1964



Berichterstatter :

1. : Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon Wiberg
2. : Priv.Do. Dr. Eberhard Amberger

Tag der mündlichen Prüfung :

22. JULI 1964

Meinen lieben Eltern
und
meinen lieben Verwandten
in Dankbarkeit
und
meinem Großonkel
Prof. Dr. Otto Hönigschmid
in memoriam

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1961 bis September 1963 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. E.Wiberg und Herrn Priv.Do. Dr.rer.nat. E.Amberger ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg,

möchte ich für sein Wohlwollen und seine stete Bereitschaft in der Unterstützung der Arbeit sehr herzlich danken.

Herrn Priv.Do. Dr.rer.nat. Eberhard Amberger

danke ich aufrichtig für seine wertvollen Diskussionen, seine vielen praktischen und theoretischen Hinweise und für die Einführung in die Chemie der Hydridverbindungen der IV.Hauptgruppe.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
2 <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	3
2.1 <u>Über die Existenz eines Plumbans PbH_4</u>	3
2.1.1 Literaturübersicht.....	3
2.1.2 Versuche zur Darstellung von Plumban durch Umsetzung von Verbindungen des vierwertigen Bleis mit Doppelhydriden des Bors und Alu- miniums.....	6
2.1.2.1 Umsetzung von Bleitetrachlorid mit Lithium- boranat.....	8
2.1.2.2 Umsetzung von Dipyridiniumhexachloroplumbat mit Lithiumboranat.....	9
2.1.2.3 Die Reaktionen der Halogenide der IV.Haupt- gruppe (Si,Ge,Sn) mit Lithiumboranat.....	10
2.1.2.4 Die Reaktionen der Halogenide der IV.Haupt- gruppe (Si,Ge,Sn) mit Lithiumalanat.....	12
2.1.2.5 Die Änderung der Oxydationszahlen und der Wertigkeit bei Hydriden der IV.Hauptgruppe...	13
2.1.2.6 Erwartete Reaktionsfolgen der Systeme $\text{PbCl}_4/\text{LiAlH}_4$ und $\text{PbCl}_4/\text{LiBH}_4$	15
2.1.3 Umsetzung von Verbindungen des vierwertigen Bleis mit Diboran.....	16
2.1.3.1 Versuch der Darstellung eines Bleitetra- methoxids $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_4$	16
2.1.4 Versuche der Darstellung von Plumban durch Dismutation von Trimethyl- und Dimethyl- plumban.....	18
2.1.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung.....	22
2.2 <u>Über die Existenz eines Bleiborانات</u> <u>$\text{Pb}(\text{BH}_4)_2$</u>	23
2.2.1 Die Hydride der Bleinachbarn Thallium und Wismut.....	23
2.2.2 Mögliche Eigenschaften eines Bleidihydrids PbH_2 und Bleidiborانات $\text{Pb}(\text{BH}_4)_2$	25
2.2.3 Darstellungswege für ein Bleidiborانات.....	25
2.2.4 Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$	26
2.2.4.1 Darstellung eines Bleidimethoxids.....	26
2.2.4.2 Die Verbindungsklasse $(\text{PbZ}_2)_3 \cdot \text{PbY}_2$ bzw. $\text{PbZ}_2 \cdot \text{PbZY}$	29
2.2.4.3 IR-Spektren.....	30
2.2.4.4 Strukturvorschlag.....	35

2.2.5	Umsetzung von Bleidimethoxid mit Diboran.....	39
2.3	<u>Darstellung von Alkylplumbanen R_nPbH_{4-n}</u>	41
2.3.1	Allgemeines, Literaturübersicht.....	41
2.3.2	Darstellung und Eigenschaften von Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3	44
2.3.2.1	Umsetzung von Trialkylbleihalogenid mit Natriummethoxid.....	44
2.3.2.2	Methanolyse von Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid.....	47
2.3.2.3	Konduktometrische Titration von Trialkylbleimethoxiden mit Natriummethoxid in Methanol.....	47
2.3.2.4	IR-Spektren der Trimethylbleiderivate $(CH_3)_3PbZ$ ($Z = OR, Halogenid, OSi(CH_3)_3, Acetat, N[Si(CH_3)_3]_2$).....	49
2.3.2.5	Dipolmoment von Tri-n-propylbleimethoxid.....	61
2.3.3	Trialkylbleiborane R_3PbBH_4 und Trialkylplumbane R_3PbH	62
2.3.3.1	Darstellung von Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Tri-n-butylbleiborant und der entsprechenden Trialkylplumbane.....	62
2.3.3.2	Zersetzungsbereich der Trialkylbleiborane R_3PbBH_4 ($R = Pr^n, Bu^n$).....	66
2.3.3.3	Umsetzung von Trimethylbleimethoxid mit Diboran.....	67
2.3.3.4	Über die Stabilität von Trialkylbleiboranten.....	69
2.3.4	Versuch der Darstellung von Dialkylbleidimethoxiden $R_2Pb(OCH_3)_2$	70
3	<u>Beschreibung der Versuche</u>	72
3.1	<u>Allgemeines</u>	72
3.1.1	Apparatur.....	72
3.1.2	Reaktionsmedien.....	73
3.1.3	Ausgangsstoffe.....	75
3.1.4	Analysenmethoden.....	79
3.2	<u>Versuche 1 bis 45</u>	81
	<u>Versuch 1:</u> Umsetzung von Bleitetrachlorid mit Lithiumboranat in Diäthyläther.....	81
	<u>Versuch 2:</u> Umsetzung von Dipyridiniumhexachloroplumbat mit Lithiumboranat in Diäthyläther.....	81

<u>Versuch 3:</u>	Umsetzung von Bleitetraacetat mit Lithiumalanat in Diäthyläther.....	84
<u>Versuch 4:</u>	Methanolyse von Bleitetraacetat....	85
<u>Versuch 5:</u>	Umsetzung von Bleitetraacetat mit tert. Butanol.....	85
<u>Versuch 6:</u>	Umsetzung von Dipyridiniumhexachloroplumbat mit Natriummethoxid..	86
<u>Versuche 7 und 8:</u>	Darstellung von Trimethylplumban. Dismutationsversuche.....	87
<u>Versuch 9:</u>	Darstellung von Dimethylplumban. Dismutationsversuche.....	91
<u>Versuche 10 bis 21:</u>	Umsetzung von Bleidihalogenid und Dipyridiniumhexachloroplumbat mit Alkalimethoxid. Darstellung von Bleidimethoxid.....	92
<u>Versuch 22:</u>	Thermisches Verhalten von Bleidimethoxid.....	103
<u>Versuch 23:</u>	Umsetzung von Bleidimethoxid mit Diboran.....	103
<u>Versuch 24:</u>	Darstellung von Trimethylbleimethoxid durch Umsetzung von Trimethylbleibromid mit Natriummethoxid in Methanol.....	104
<u>Versuch 25:</u>	Darstellung von Trimethylbleimethoxid in Diäthyläther.....	106
<u>Versuche 26 bis 28:</u>	Darstellung von Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Tri-n-butylbleimethoxid durch Umsetzung der entsprechenden Halogenide mit Natriummethoxid in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran.....	108
<u>Versuch 29:</u>	Methanolyse von Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid.....	113
<u>Versuch 30:</u>	Konduktometrische Titration von Trialkylbleimethoxiden mit Natriummethoxid in Methanol.....	114
<u>Versuch 31:</u>	Darstellung von Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid.....	117
<u>Versuch 32:</u>	Darstellung von Trimethylplumbylbistrimethylsilylamid.....	117
<u>Versuch 33:</u>	Darstellung von Trimethylbleiäthoxid.....	119
<u>Versuch 34:</u>	Versuch der Darstellung eines Trimethylbleidiäthylamids.....	120

	<u>Versuch 35:</u> Versuch der Aminolyse von Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid..	121
	<u>Versuche 36 bis 40:</u> Umsetzung von Trialkylbleimethoxid mit Diboran in Diäthyläther. Allgemeine Arbeitsweise.....	122
	<u>Versuch 36:</u> Darstellung von Triäthylbleiboranat und Triäthylplumban.....	124
	<u>Versuch 37:</u> Darstellung von Tri-n-propylbleiboranat und Tri-n-propylplumban.....	125
	<u>Versuch 38:</u> Zersetzungsbereich von Tri-n-propylbleiboranat.....	128
	<u>Versuch 39:</u> Darstellung von Tri-n-butylbleiboranat und Tri-n-butylplumban...	130
	<u>Versuch 40:</u> Zersetzungsbereich von Tri-n-butylbleiboranat.....	131
	<u>Versuch 41:</u> Umsetzung von Trimethylbleimethoxid mit Diboran in Diäthyläther.....	134
	<u>Versuch 42:</u> Darstellung von Trimethylbleiboranat.....	135
	<u>Versuch 43:</u> Umsetzung von Trimethylbleimethoxid mit Diboran in n-Pentan.....	137
	<u>Versuch 44:</u> Zersetzungsbereich von Trimethylbleiboranat.....	139
	<u>Versuch 45:</u> Versuch der Darstellung von Di-n-propylbleidimethoxid.....	141
4	<u>Zusammenfassung</u>	142
5	<u>Literaturverzeichnis</u>	146

Einleitung und Aufgabenstellung

F.PANETH und O.NÖHRING ¹ konnten 1920 auf elektro-chemischem Weg eine flüchtige Bleiverbindung erhalten, die auf Grund des ähnlichen Verhaltens zu Stannan SnH_4 als Plumban PbH_4 angesehen wurde. Die erhaltenen Mengen waren aber so klein, daß eine Analyse nicht durchgeführt werden konnte. 43 Jahre später, 1963, veröffentlichten F.E.SAALFELD und H.J.SVEC ² das Massenspektrum des Plumbans PbH_4 . Die Bleiwasserstoffverbindung wurde von ihnen nach der Gleichung



durch Zutropfen verd. wäßriger Salzsäure auf eine Magnesium-Blei-Legierung erhalten. Die Ausbeute war niedrig. Analytische Daten fehlen, chemische Eigenschaften wurden nicht angegeben.

Die Stabilität von Elementwasserstoffverbindungen wird nach einer von C.A.KRAUS und W.N.GREER ³ 1922 aufgestellten Hypothese ganz allgemein durch Ersatz des Hydridwasserstoffs gegen Alkylgruppen erhöht. Diese Hypothese wird von den ab 1922 dargestellten Hydriden des dem Blei benachbarten Zinns $\text{R}_n\text{SnH}_{4-n}$ bestätigt ⁴. Erst 1960 beschrieben unabhängig voneinander E.AMBERGER ⁵ bzw. W.E.BECKER und S.E.COOK ⁶ analoge Derivate des Bleis : die bei Zimmertemperatur zerfallenden Alkylplumbane Trimethylplumban $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ und Dimethylplumban $(\text{CH}_3)_2\text{PbH}_2$. Weitere Berichte über die Darstellung von Alkylplumbanen folgten kurz darauf, wurden aber wegen der schlechten Ausbeuten nicht fortgesetzt. Die Alkylplumbane $\text{R}_n\text{PbH}_{4-n}$ wurden durch Umsetzung von Alkylbleihalogeniden mit Alkali-
alanat oder Alkaliboranat in Diäthyläther oder flüss.Ammoniak als Reaktionsmedien dargestellt.

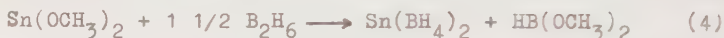


Es sollte nun das Problem der Bleiwasserstoffbindung von neuem aufgegriffen, die Darstellung des Plumbans PbH_4 in analytisch nachweisbaren Mengen wieder versucht werden. Als richtungsweisend für die Darstellung des Plumbans PbH_4 galt die

Dismutierung von Methylbismutanen $(\text{CH}_3)_n\text{BiH}_{3-n}$. Auf diesem Weg hatte E.AMBERGER ⁷ in guten Ausbeuten Bismutan BiH_3 erhalten, das bisher nur in Spuren nachgewiesen worden war.



Gleichzeitig war die Darstellung eines Bleidiboranats $\text{Pb}(\text{BH}_4)_2$ als Derivat des Bleidihydrids PbH_2 aussichtsreich, da es E.AMBERGER und M.R.KULA ⁸ 1962 gelungen war das analoge Zinndiboranat $\text{Sn}(\text{BH}_4)_2$ durch Umsetzung von Zinndimethoxid $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ mit Diboran darzustellen.



Während dieser Untersuchungen ergab es sich, daß eine produktive Darstellungsmethode von Alkylplumbanen $\text{R}_n\text{PbH}_{4-n}$ fehlte. Sie wurde für die trialkylplumbane R_3PbH an der Umsetzung von Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3 mit Diboran gefunden. Die hierfür benötigten Ausgangsverbindungen, die Alkylbleimethoxide $\text{R}_n\text{Pb}(\text{OCH}_3)_{4-n}$ bzw. für das Bleidiboranat $\text{Pb}(\text{BH}_4)_2$ das Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ sind in der Literatur nur spärlich oder gar nicht beschrieben. Es war daher notwendig die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen ebenfalls zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit faßt die Versuche, die im Rahmen des skizzierten Aufgabenbereichs durchgeführt worden sind, und deren Deutung zusammen.

2

Beschreibung der Ergebnisse

2.1 Über die Existenz eines Plumbans PbH_4

2.1.1 Literaturübersicht

F.PANETH und O.NÖHRING ¹ wiesen 1920 die Bildung einer von ihnen als Bleiwasserstoff angesehenen flüchtigen Bleiverbindung nach, indem sie mit Thorium B ($^{212}_{82}\text{Pb}$) und Thorium C ($^{212}_{83}\text{Bi}$) markiertes Magnesiumblech mit verd. Salzsäure zersetzten und das dabei entwickelte Gas nach Passieren eines Wattefilters wechselnder Stärke durch ein erhitztes Glasrohr leiteten. Es schied sich ein unsichtbarer radioaktiver Metallspiegel ab, der auf Grund seines Aktivitätsverhaltens als ein Gemisch von Wismut und Blei im Verhältnis 100 : 1 erkannt wurde. Die Ausbeute an flüchtigem Thorium B schwankte zwischen 10^{-5} bis $10^{-6}\%$. Bei Übertragung dieser Versuche auf die Zersetzung von Blei-Magnesium-Legierungen der Zusammensetzung Mg_2Pb gelang es nur ganz schwache braune Ringe in der Nähe der Flamme zu erhalten, die jedoch nicht sicher chemisch als Blei identifiziert werden konnten. Die sehr geringe Ausbeute an flüchtigen Bleiverbindungen ist nicht verwunderlich, da F.PANETH und K.FÜRTH ⁹ bei der analogen Zersetzung einer Zinn-Magnesium-Legierung in 4 n Salz- oder Schwefelsäure nur einige tausendstel Prozent des Zinns in die Wasserstoffverbindung überführen konnten, obwohl Stannan SnH_4 --- wie wir heute wissen --- wesentlich beständiger ist als Plumban. Bessere Ergebnisse erhielten F.PANETH und O.NÖHRING ¹ bei dem Versuch, flüchtige Bleiwasserstoffverbindungen auf elektrochemischen Weg darzustellen. Als einzig richtungsweisende Methode erwies sich die Kombination der Gleichstromelektrolyse mit der Zerstäubung des Metalls durch einen Induktionsfunken. In saurer (mit schlechteren Ergebnissen auch in alkalischer Lösung) konnten bei Reaktionstemperaturen zwischen 40 bis 60°C dichteste Wattefilter passierende (Zurückhalten eventuell vom Gas mitgerissenen Metallstaubs), mit flüssiger Luft ausfrierbare Gase erhalten werden, die nach Aufwärmen und Zersetzen in einem erhitzten Glasrohr graue und/oder braune Ringe bildeten, die die für Blei charakteristischen chemischen Reak-

tionen zeigten. Die Ausbeute wird mit 0.01 mg pro Versuch angegeben. Parallel zu ihren Versuchen über einen Poloniumwasserstoff PoH_2 untersuchten F.PANETH und A.JOHANNSEN ¹⁰ auch die gasförmigen Reaktionsprodukte, die beim Einwerfen mit radioaktivem Blei bedeckten Zinks in salzsaure Lösung erhalten werden. Es bildete sich ein unsichtbarer, radioaktiver Metallspiegel. Die Ausbeute betrug $1.5 \cdot 10^{-15}$ g "Hydrid" bei $8.1 \cdot 10^{-13}$ g Thorium B ($^{212}_{82}Pb$) als Ausgangssubstanz. F.PANETH, M.MATTHIES und E.SCHMIDT führten die Versuche zur Darstellung des Plumbans PbH_4 und analog eines Bismutans BiH_3 fort, indem sie Blei und Wismut einer Glimmentladung in Wasserstoffatmosphäre in Gegenwart katalytisch wirkender Spuren von Kohlenwasserstoffen unterwarfen ¹¹. Während jedoch bei Antimon und Zinn mit dieser Methode soviel Hydrid erhalten werden konnte, daß eine quantitative Analyse durchgeführt und die Formel SbH_3 bzw. SnH_4 bestätigt werden konnte, führten die Versuche bei Blei und Wismut zwar zu Metallsiegeln bei der thermischen Zersetzung der gebildeten flüchtigen Metallverbindungen, jedoch konnte in den ausgefrorenen gasförmigen Verbindungen (hauptsächlich Kohlenwasserstoffe) nicht einmal qualitativ hydridischer Wasserstoff nachgewiesen werden. Parallel war erfolglos versucht worden, durch Überleiten von atomarem Wasserstoff über Wismut bzw. durch elektrische Entladung in H_2 -Atmosphäre unter Verwendung von Bleielektroden Bismutan bzw. Plumban darzustellen. G.SCHULTZE und E.MÜLLER ¹² leiteten atomaren Wasserstoff über einen Bleispiegel, der durch thermische Zersetzung von Tetramethylplumban $(CH_3)_4Pb$ dargestellt worden war. Unter Erwärmung verschwand das Blei und konnte beim anschließenden Durchleiten der Gase durch ein bei Rotglut gehaltenes Glasrohr wieder abgeschieden werden. Eine analoge Zersetzung wurde bei Versuchen, die flüchtige Verbindung mit flüss.Stickstoff auszufrieren, beobachtet. Für quantitative Untersuchungen konnte nicht genügend flüchtige Bleiverbindung erhalten werden. T.G.PEARSON, P.L.ROBINSON und E.M.STODDART ¹³ wiederholten 1933 die Versuche der Darstellung einer flüchtigen Bleiwasserstoffverbindung durch Zersetzen von Pb-Mg- bzw. Pb-Li-Legierungen, Reduktion von Bleisalzlösungen mit Mg oder durch Anwendung des Induktionsfunken (~ 50 Ver-

suche) und bestätigten die geringen bzw. negativen Ausbeuten. Ebenso wiederholten sie die Versuche von G.SCHULTZE und E.MÜLLER ¹², untersuchten jedoch zusätzlich das Verhalten vieler Metallspiegel der V. bis VII. Hauptgruppe gegen atomaren Wasserstoff. Während nun bei Sn, Ge, As, Sb, Se und Te der Spiegel verschwand, das Hydrid ausgefroren und anschließend in einem MARSHschen Rohr wieder ein Metallspiegel abgeschieden werden konnte, beobachteten die Verff. bei Wismut und Blei nur ein Wandern (bei Bi) bzw. Erwärmung des Metallspiegels ohne Ortsveränderung (bei Pb). Nach ihrer Ansicht tritt bei diesen Elementen keine Reaktion mit dem atomaren Wasserstoff ein, sondern nur eine Rekombination zu molekularem Wasserstoff.

Nach diesen ausbeutemäßig entmutigenden Darstellungsversuchen, versuchten erst 1956 T.S.PIPER und M.K.WILSON ¹⁴ in Analogie zur erfolgreichen Darstellung von German GeH_4 --- Eintropfen einer wäßrigen Natriumboratanatlösung in bromwasserstoffsäure Lösungen von Germaniumdioxid bei Eiskühlung --- Plumban PbH_4 darzustellen. Obgleich G.W.SCHAEFFER und S.M. EMILIUS ¹⁵, ausgehend von einem zweiwertigen Zinnsalz auf ähnliche Weise Stannan SnH_4 in 84%iger Ausbeute erhalten hatten, gelang es nicht, diese Reaktion auf Bleisalze zu übertragen. Die gasförmigen Reaktionsprodukte enthielten kein Blei. H.J.EMELEUS und S.F.A.KETTLE ¹⁶ versuchten die Darstellung von Stannan SnH_4 aus Zinntetrachlorid-Ätherlösungen und Lithiumalanat ¹⁷ auf das Bleitetra-chlorid PbCl_4 zu übertragen. Beim Aufwärmen von eingefrorenen Mischungen der beiden Reaktanden auf -78°C bildete sich metallisches Blei. Während der Reaktion wurde Stickstoff durch die Lösung gespült, um eventuell gebildetes Plumban sofort aus dem Reaktionsmedium herauszuspülen. Die in flüssiger Luft aufgefangenen flüchtigen Reaktionsanteile enthielten nur Äther und keine Bleiverbindung. Ebenfalls erfolglos blieb der Versuch von W.L.JOLLY ¹⁸, durch Eintropfen von alkalischen Natriumboratanat-Plumbitlösungen in wäßrige Säurelösungen bei Zimmertemperatur Plumban darzustellen. Es wurde nur metallisches Blei abgeschieden. E.AMBERGER ¹⁹ untersuchte die Reaktion von Bleitetra-chlorid PbCl_4 mit Doppelhydriden des Aluminiums und Bors. Sowohl beim gemeinsamen Auftauen von Bleitetra-chlorid-Lithiumalanat-

Dimethylätherlösungen bis zum Schmelzen, wie beim Eintropfen einer auf -50°C gekühlten Lösung von Lithiumalanat zu einer auf -140°C gehaltenen Suspension von Bleitetrachlorid PbCl_4 in einem Gemisch von Dimethyläther und Diäthyläther wurde sofort die Bildung von metallischem Blei beobachtet. Auch das mildere, bei der Darstellung von SnH_4 höhere Ausbeuten ergebende Lithiumtributoxalanat $\text{Li}[\text{HAl}(\text{OBU}^n)_3]$ lieferte in Diäthyläther-Tetrahydrofuranlösung (1:1) bei -110°C unter starkem Schäumen der Reaktionslösung Blei und Wasserstoff, jedoch kein Plumban. Bei analogen Versuchen mit Lithiumboranat wurde die Reaktionslösung zwar erst bei -20°C schwarz, die Bildung von PbH_4 konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

F.E.SAALFELD und H.J.SVEC² untersuchten das Massenspektrum des Plumbans PbH_4 . Die Darstellung erfolgte durch Zutropfen einer 0.8 n wäßrigen Salzsäure auf eine Magnesium-Blei-Legierung der Zusammensetzung Mg_2Pb (1). Trotz Arbeiten in einer geschlossenen Apparatur im HV, Kühlen der Auffangfallen mit flüssigem Stickstoff und möglichst kurzer Rohrwege, in denen das Plumban auf Raumtemperatur erwärmt wurde, zersetzten sich die geringen Mengen gebildeten Plumbans sehr schnell innerhalb 10 bis 15 Min. Die Ausbeuten waren dementsprechend sehr klein, sodaß für die vollständige Aufnahme des Massenspektrums mehrere Darstellungen notwendig waren. Analytische Daten und chemische Eigenschaften wurden nicht angegeben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es bisher nicht gelungen ist, nach den gebräuchlichen Labormethoden eine zur Aufstellung der Formel PbH_4 genügende Menge Bleihydrid darzustellen.

2.1.2 Versuche zur Darstellung von Plumban PbH_4 durch Umsetzung von Verbindungen des vierwertigen Bleis PbZ_4 mit Doppelhydriden des Bors und Aluminiums

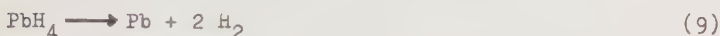
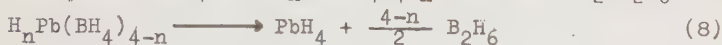
Eine der geläufigsten Darstellungsmethoden von Hydridverbindungen $\text{E}^{\text{IV}}\text{H}_4$ ist die Umsetzung eines Halogenids, Oxids etc. ($\text{E}^{\text{IV}}\text{Z}_4$) mit Alkalialanat ($\text{M}^{\text{I}}\text{AlH}_4$) oder -boranat ($\text{M}^{\text{I}}\text{BH}_4$) in polaren Lösungsmitteln, wobei je nach Temperatur oder der

Natur des polaren Reaktionsmediums entweder nur ein oder alle vier Hydridwasserstoffe an der Reaktion teilnehmen.



Die bisher in der Literatur (siehe 2.1.1) beschriebenen, diesem Reaktionstyp entsprechenden Versuche verliefen alle negativ. So erhielten beim System $PbCl_4/LiAlH_4$ in Äthern als Lösungsmittel sowohl H.J.EMELEUS und S.F.A. KETTLE ¹⁶, wie E.AMBERGER ¹⁹ auch bei tiefen Reaktionstemperaturen nur metallisches Blei und Wasserstoff. Bei Ersatz von Lithiumalanat gegen Lithiumboranat erhielt E.AMBERGER ¹⁹ ebenfalls kein Plumban PbH_4 , jedoch trat eine Schwarzfärbung (= Bleiabscheidung) erst bei $-20^\circ C$ auf. Für dieses unterschiedliche Verhalten des Lithiumboranats gegenüber dem Lithiumalanat können zwei Reaktionsfolgen diskutiert werden :

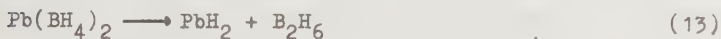
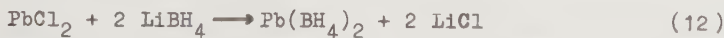
a) die Bildung unterhalb $-20^\circ C$ stabiler Bleiboranate des Typs $H_n Pb(BH_4)_{4-n}$ ($n = 1, 2$), die oberhalb $-20^\circ C$ in ihre Komponenten : $(BH_3)_2$ und PbH_4 bzw. $Pb + 2 H_2$ zerfallen.



b) die Reduktion des Bleitetrachlorids $PbCl_4$ zum Bleidichlorid $PbCl_2$ über ein unbeständiges Dichlorbleidiboranat $Cl_2 Pb(BH_4)_2$.



Das gebildete Bleidichlorid reagiert mit weiterem Lithiumboranat oberhalb $-20^\circ C$ unter Bildung eines Bleidiboranats, Bleidihydrids oder deren Zerfallsprodukte Blei, Wasserstoff und Diboran.



Die nach Gleichung (10) und (11) erfolgende Reduktion des Bleitetrachlorids $PbCl_4$ wäre der von E. WILBERG und H. NOTH²⁰ aufgefundenen Reduktion des Thalliumtrichlorids $TlCl_3$ durch Lithiumboranat analog, die über das nur bis $-100^\circ C$ beständige Monochlorthalliumboranat $ClTl(BH_4)_2$ führt.



Nach Reaktionsfolge a, wäre bei geeigneter Versuchsdurchführung die Darstellung von Plumban PbH_4 möglich. Als grober Indicator, welche der beiden Reaktionsfolgen wirklich abläuft, kann die während des Umsatzes entwickelte Menge Wasserstoff herangezogen werden. Nach a) müßte der Wasserstoff erst während und nach der Schwarzfärbung (Zerfall des Bleiborانات $H_nPb(BH_4)_{4-n}$, Gleichung (8) und (9)), nach b) schon vor der Schwarzfärbung (Zerfall des Dichlorbleidiborانات $Cl_2Pb(BH_4)_2$, Gleichung (11)) entwickelt werden. Da E. ALBRECHT¹⁸ bei der Umsetzung von Bleitetrachlorid $PbCl_4$ mit Lithiumboranat die Wasserstoffentwicklung nicht quantitativ verfolgt hat, wurde die Umsetzung wiederholt (Versuche 1 und 2).

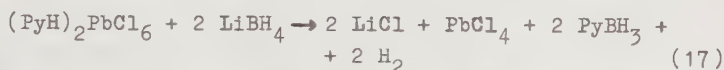
2.1.2.1 Umsetzung von Bleitetrachlorid mit Lithiumboranat

Beim gemeinsamen langsamen Auftauen einer mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen Lösung von Bleitetrachlorid und Lithiumboranat in Diäthyläther (Versuch 1) zwischen -78 und $-10^\circ C$ entwickelte sich Wasserstoff, zugleich entfärbte sich die Lösung. Nach Abflauen der Gasentwicklung setzte sich ein farbloser Niederschlag ab. Erst bei weiterem Aufwärmen auf Zimmertemperatur trat Schwarzfärbung auf. Im abgezogenen Äther konnte kein Blei nachgewiesen werden. Die entwickelten mmol Wasserstoff verhielten sich zu den eingesetzten mmol Bleitetrachlorid wie 1.317 : 1. Die vor der Schwarzfärbung entwickelte Menge Wasserstoff liegt oberhalb der für eine Reduktion des Bleitetrachlorids nach (10) oder (11) mit einem theoretischen Verhältnis Reaktions- $H_2 : PbCl_4 = 1 : 1$ geforderten Menge. Da der Überschuß an H_2 auch auf freies Chlor (infolge der Zersetzlichkeit des $PbCl_4$ von vornherein anwesend) oder auf die Unsicherheit der eingesetzten $PbCl_4$ -Menge

(differierende Angaben über die Dichte des PbCl_4 ; die Einwaage erfolgte durch Volumenmessung) zurückgeführt werden kann, wurde statt des PbCl_4 das bei Zimmertemperatur stabile und ohne Zersetzung wägbare Dipyridiniumhexachloroplumbat $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_6$ eingesetzt.

2.1.2.2 Umsetzung von Dipyridiniumhexachloroplumbat mit Lithiumboranat

Beim langsamen Aufwärmen einer mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen Suspension von Dipyridiniumhexachloroplumbat $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_6$ und Lithiumboranat in Diäthyläther von -78 auf -3°C (Versuch 2a) bzw. von -78 auf -40°C (Versuch 2b) entfärbte sich das feste, gelbe Hexachloroplumbat unter teilweiser Dunkelfärbung und starker Wasserstoffentwicklung. Der gebildete Wasserstoff wurde gemessen und alles Flüchtige abgezogen. Im Reaktionsgefäß blieb ein grauer bis schwarzer Festkörper zurück. Im Destillat wurde nur Diboran nachgewiesen. Eine Analyse des schwarzen, mit Diäthyläther gewaschenen Reaktionsrückstandes ergab nicht reproduzierbare Werte. In der ätherischen Waschlösung wurde kein Blei nachgewiesen. Bei der Auswertung der gefundenen Mengen Reaktionswasserstoff und Diboran muß die Reaktion des Pyridinhydrochloridanteils des Dipyridiniumhexachloroplumbats mit Lithiumboranat berücksichtigt werden.



Pro mmol Hexachloroplumbat entstehen 2 mmol Wasserstoff. Nimmt man eine vollständige Abreaktion des Hexachloroplumbats an und zieht von den gefundenen mmol Reaktionswasserstoff die für Gleichung (17) geforderten mmol H_2 ab, so verhalten sich nach dieser Korrektur intermediär gebildetes Bleitetrachlorid: Reaktionswasserstoff(korrigiert): Diboran(BH_3) bei Versuch 2a wie 1 : 1.344 : 2.243, bei Versuch 2b wie 1 : 1.313 : 2.126. Für die Reduktion des Bleitetrachlorids zum Bleidichlorid nach (10) und (11) wird ein Verhältnis $\text{PbCl}_4 : \text{H}_2 : \text{BH}_3 = 1 : 1 : 2$, für eine Bildung und anschließende Zersetzung

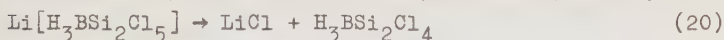
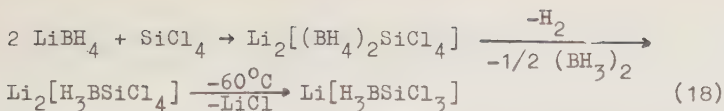
eines Bleiborans $H_nPb(BH_4)_{4-n}$ nach (7) bis (9) ein Verhältnis $PbCl_4 : H_2 : BH_3 = 1 : 2 : 4$ gefordert.

Obwohl das Reaktionsprodukt nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung grau gefärbt war, wird angenommen, daß entsprechend (10) und (11) das Bleitetrachlorid zu Bleidichlorid reduziert worden ist, da die entwickelte Wasserstoffmenge zwischen den Verhältniszahlen 1 bis 2 lag und die freigesetzte Diboranzmenge etwa der bei der Reduktion des $PbCl_4$ geforderten Menge entsprach. Das Bleidichlorid reagierte anschließend entsprechend (12) bis (14) teilweise weiter.

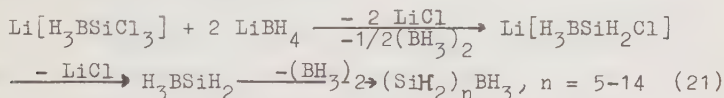
Diese Hypothese --- Reduktion des $PbCl_4$ zum $PbCl_2$ ohne intermediäres Auftreten von PbH_4 --- wird nicht nur durch die Reaktion des dem Blei im Periodensystem benachbarten Thalliums (siehe (15), und (16)) wahrscheinlich gemacht, sondern auch durch die in der Reihe Si, Ge und Sn sich ändernden Reaktionsfolgen bei der Umsetzung von Elementtetrahalogeniden $E^{IV}X_4$ mit Alkaliboranat bzw. Alkalialanat, wie die folgende theoretische Betrachtung zeigt.

2.1.2.3 Die Reaktionen der Halogenide der IV.Hauptgruppe (Si, Ge, Sn) mit Lithiumboranat

Das Reaktionsverhalten von Siliciumtetrachlorid $SiCl_4$ und Lithiumboranat in Diäthyläther bei verschiedenen Molverhältnissen wurde von G.HÜCKELE ²¹ und G.HÜLLERER ²² eingehend studiert. Während bei $0^\circ C$ bei einem Molverhältnis $LiBH_4 : SiCl_4 = 2 : 1$ etwa 30% Silan SiH_4 , 60% Chlorsilane H_nSiCl_{4-n} und 10% nichtflüchtige Siliciumverbindungen erhalten wurden, war bei Reaktionstemperaturen zwischen -100 und $-60^\circ C$ eine auch bei $-30^\circ C$ bemerkenswert stabile komplexe Verbindung der Zusammensetzung $Li[H_3BSiCl_3] \cdot 3\dot{A}t_2O$ das Hauptprodukt. Bei Erwärmen auf $20^\circ C$ wurde $\dot{A}t_2O$, $(BH_3)_2$ und $LiCl$ abgespalten. Nach einigen Tagen ließ sich eine ätherlösliche, schwach gelbgefärbte Flüssigkeit der angenäherten Zusammensetzung $H_3BSi_2Cl_4$ und eine ätherunlösliche, weiße Substanz der Zusammensetzung $Li[H_3BSi_2Cl_5]$ isolieren. Folgende Reaktionsgleichungen werden diskutiert :



Bei Molverhältnissen $\text{LiBH}_4 : \text{SiCl}_4 > 2 : 1$, speziell $\geq 4 : 1$ wird bei -20°C bis 0°C der entstandene Komplex weiter hydriert, der dann ab 0°C unter LiCl -Abspaltung und Diboranabgabe zu einem Polysilan(2) reagiert :



Das Polysilan(2) wird als farblose, ölige Flüssigkeit beschrieben und liegt als telomeres Ätherat $\text{Ät}_2\text{O}(\text{SiH}_2)_n\text{BH}_3$ vor.

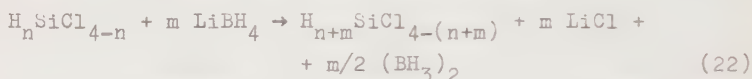
Beim gemeinsamen Auftauen von Lithiumboranat-Germanium-tetrachlorid-Lösungen (4,4:1) in Diäthyläther auf Zimmertemperatur erhielt E.AMBERGER¹⁹ kein German GeH_4 , erst bei Zutropfen von feuchtem Äther bei 20°C wurden 52% German entwickelt. Ähnlich verhielt sich Zinntetrachlorid. In trockenem Diäthyläther wurde nur eine ölige, farblose Ätherphase beobachtet, dagegen weder Stannan SnH_4 , noch Wasserstoff, noch Zinn. Bei Zutropfen von feuchtem Äther zerfiel sie in Zinn, Wasserstoff, Diboran und Spuren von Stannan. Da sich auffälligerweise bei den Umsetzungen mit GeCl_4 bzw. SnCl_4 erst bei Zutropfen einer Lewis-Base (H_2O) German bzw. Stannan entwickelten, ist die Beobachtung von A.NEUMAIER²³ interessant, daß Oligosilane $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ und Polysilan(2) $(\text{SiH}_2)_x$ unter der Einwirkung von Basen, z.B. Pyridin oder feuchtem Trimethylamin unter asymmetrischer Spaltung der Si-Si-Bindung schon bei -78°C in Silan SiH_4 und Polysilan(1) $(\text{SiH})_x$ zerfallen.

Faßt man alle Beobachtungen zusammen, so ist es nicht ausgeschlossen, daß auch in den von E.AMBERGER¹⁹ beobachteten Ölen bei der GeCl_4 - bzw. SnCl_4 - LiBH_4 -Umsetzung dem $\text{Li}[\text{H}_3\text{BSiCl}_3]$ bzw. $\text{Ät}_2\text{O}(\text{SiH}_2)_n\text{BH}_3$ analog zusammengesetzte Verbindungen vorlagen, die bei Zugabe von feuchtem Äther --- katalytische Mengen Wasser --- zu German GeH_4 und $(\text{GeH})_x$

bzw. Stannan SnH_4 , $(\text{SnH})_x$ und $(\text{Sn})_x$ oligoproportionalisierten bzw. polymerisierten. Ein eventueller herabsetzender Einfluß des Lithiumboranats ist ohne Einfluß.

A. NEUMAIER²³ hatte eine asymmetrische Spaltung der Si-Si-Bindung in Oligosilanen $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ -- jedoch nicht in Polysilan(2) $(\text{SiH}_2)_x$ -- in Gegenwart von Hydriden beobachtet. Die Wirksamkeit der Hydride als Spaltungskatalysatoren nimmt in der Reihe $\text{LiAlH}_4 > \text{AlH}_3 > \text{LiBH}_4$ ab; LiBH_4 hat keinerlei katalytische Wirkung.

Läßt man Lithiumboranat in Tetrahydrofuran bei tiefen Temperaturen (-110 bis -80°C) auf Siliciumtetrachlorid (entsprechend es gilt auch für Chlorsilane $\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$) einwirken, so erhält man keine komplexen Verbindungen, wie sie im Lösungsmittel Diäthyläther beobachtet wurden. So beobachtete W. GLASMANN²⁴ in Tetrahydrofuran einen schrittweisen Austausch der Chloratome am Silicium gegen Wasserstoff entsprechend der allgemeinen Reaktionsgleichung



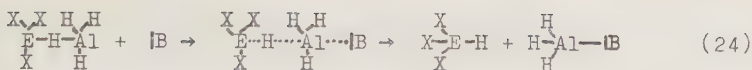
Die einzelnen Chlorsilane sind der Reaktion mit Lithiumboranat im gleichen Maß zugänglich; eine unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit wurde nicht beobachtet.

2.1.2.4 Die Reaktionen der Halogenide der IV. Hauptgruppe (Si, Ge, Sn) mit Lithiumalanat

Lithiumalanat reagiert mit $\text{E}^{\text{IV}}\text{X}_4$ unter Substitution eines Halogens gegen die Alanatgruppe über eine pentavalente sp^3d -Konfiguration zu einem $\text{X}_2\text{E}^{\text{IV}}\text{AlH}_4$ (E. AMBERGER¹⁹) :



Je kleiner das Zentralatom E ist, je stärker die um E liegenden Halogenid- bzw. Alanatgruppen sich gegenseitig sterisch beeinflussen, um so leichter erfolgt nun der Angriff eines nukleophilen Lösungsmittelmoleküls unter Abspaltung von AlH_3 nach :



Zum analogen Ergebnis führt der Vergleich der Elektronegativitätsdifferenzen $\text{E}^{\text{IV}} \leftrightarrow \text{Al}$. Mit abnehmender Differenz wird die Bindung $\text{E}^{\text{IV}} - \text{H}$ schwächer, damit zusammenhängend wird die Deformation des Alanations AlH_4^- verringert.

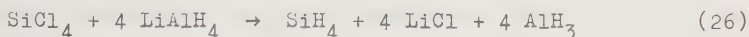
Obgleich in der Literatur eine nicht stetige Änderung der Elektronegativitätswerte beim Übergang vom Si zum Ge beschrieben wird, zusätzlich die Werte für alle Elemente der IV.Hauptgruppe von Autor zu Autor verschieden sind, wird in vereinfachter Weise in der oben aufgestellten Hypothese eine gleichmäßige Abnahme der Elektronegativitätswerte vom Si zum Pb angenommen (Elektronegativitätswerte nach Pauling : Al = 1.5, Si → Pb : 1.8 → 1.6).

Neben den durch das Zentralatom bedingten Effekten spielt der nukleophile Charakter des Lösungsmittels eine Rolle : so steigt in der Reihe Diäthyläther < Tetrahydrofuran < Wasser die Ausbeute an einfachem Hydrid.

Die Reaktionstemperatur beeinflusst ebenfalls das Reaktionsgeschehen. Siliciumtetrachlorid reagiert mit Lithiumalanat bei Zimmertemperatur nach



unter Abreaktion aller Hydridatome ¹⁷; bei tiefer Temperatur : -78°C wirkt nur der Lithiumhydridanteil des Lithiumalanats hydrierend ²¹ :



2.1.2.5 Die Änderung der Oxydationszahlen und der Wertigkeit bei Hydriden der IV.Hauptgruppe

Bei einer Betrachtung der Reaktionssysteme $\text{E}^{\text{IV}}\text{X}_4/\text{M}^{\text{I}}\text{BH}_4$ bzw. $\text{E}^{\text{IV}}\text{X}_4/\text{M}^{\text{I}}\text{AlH}_4$ ist neben der Substitution der Halogenatome gegen Hydridwasserstoff, Alanat oder Boranat eine in der Reihe Si < Ge < Sn zunehmend leichter erfolgende Polymerisation zu beobachten. Die Hydride EH_4 bzw. $\text{EZ}_n\text{H}_{4-n}$ zerfallen zu $(\text{EH}_2)_x$, $(\text{EH})_x$ oder $(\text{E})_x$ bzw. $(\text{EZ}_2)_x$ oder $(\text{EZ})_x$ (Z : Halogenid, Oxid, Hydroxid oder andere anionisch agierende Atome oder Moleküle) unter Bildung von anscheinend stabilisierend wirkenden Element-Element-Bindungen. Beispiele für die an

die Hydrid-Halogen-Substitution anschließende Polymerisation sind : a) die Unbeständigkeit des Trichlorgermans bei -30°C : $\text{Cl}_3\text{GeH} \rightarrow (\text{GeCl}_2)_x + \text{HCl}$ ²⁵, b) die Einwirkung des bei der Umsetzung von GeCl_4 mit LiAlH_4 in Diäthyläther freiwerdenden Aluminiumwasserstoffs auf Germaniumtetrachlorid nach $3 \text{ GeCl}_4 + 2 \text{ AlH}_3 \rightarrow 3 (\text{GeCl}_2)_x + 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ H}_2$ ²⁶, c) der Zerfall des Zinntetraalanats $\text{Sn}(\text{AlH}_4)_4$ über polymere Alanate in Metall und Wasserstoff : $\text{Sn}(\text{AlH}_4)_4 \rightarrow \text{Sn}(\text{AlH}_4)_2 + 2 \text{ AlH}_3 + \text{H}_2$, $\text{Sn}(\text{AlH}_4)_2 \rightarrow \text{Sn} + \text{H}_2 + 2 \text{ AlH}_3$ (27) oder d) die Abnahme der thermischen Beständigkeit der Tetrahydride : SiH_4 zersetzt sich zwischen $300 - 400^{\circ}\text{C}$, GeH_4 bei 280°C und SnH_4 bei 20°C .

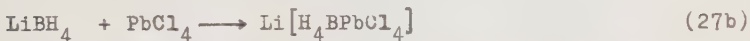
Während der Polymerisation, d.h. der linearen [z.B. $(\text{E}^{\text{IV}}\text{H}_2)_x$, $(\text{E}^{\text{IV}}\text{Z}_2)_x$], der quadratischen [z.B. $(\text{E}^{\text{IV}}\text{H})_x$, $(\text{E}^{\text{IV}}\text{Z})_x$] oder kubischen [$(\text{E}^{\text{IV}})_x$] Ausbildung von Element-Element-Bindungen, ändert sich nur die Oxydationszahl des Elements bei gleichbleibender Zahl der an der Bindung beteiligten Elektronen. Dies gilt für Silicium, für die meisten Verbindungen des "zweiwertigen" Germaniums, für die Hydride und Organyle des Zinns und für den elementaren Zustand des Si, Ge und Sn (Diamant- bzw. Graphitgitter).

Entsprechend der von N.V.SIDGWICK ²⁸ 1933 zum erstenmal aufgestellten Theorie des " Inert-pair-effects " für Elemente der 5. und besonders der 6.Periode ist beim Zinn und besonders beim Blei die Neigung der 6s-Elektronen, in Form der sp^3 -Hybridisierung in EZ_4 -Verbindungen an der Bindungsbildung teilzunehmen, klein. R.S.DRAGO ²⁸ leitet auf Grund thermodynamischer Überlegungen die Instabilität der Verbindungen des vierwertigen Bleis (analog der Thallium(III)- und Wismut(V)-Verbindungen) davon ab, daß die freie Energie der Reaktion $\text{M}(\text{sp}^3)_g + 2 \text{ Cl}_{2g} \rightarrow \text{MCl}_4(\text{sp}^3)_g$ ("bond forming ability") den Energiebedarf der "Promotionsreaktion" $\text{M}(\text{s}^2\text{p}^2)_g \rightarrow \text{M}(\text{sp}^3)_g$ nicht zu decken vermag. Dieser Effekt ist an der relativ zu Zinn ungewöhnlich großen Oxydationskraft von Verbindungen des vierwertigen Bleis erkennbar. Das Normalpotential der Ionenumladung $\text{E}^{2+} \rightarrow \text{E}^{4+} + 2 \ominus$ beträgt bei Zinn : $+ 0.15 \text{ V}$, bei Blei : $+ 1.69 \text{ V}$ ²⁹, hingegen sind die Unterschiede der Kationenbildung $\text{E} \rightarrow \text{E}^{2+} + 2 \ominus$ sehr klein : $\epsilon_0(\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$, $\epsilon_0(\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$.

2.1.2.6 Erwartete Reaktionsfolgen der Systeme

PbCl₄/LiAlH₄ und PbCl₄/LiBH₄

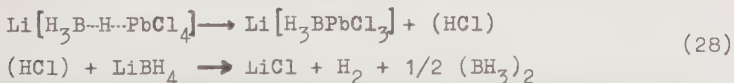
Sowohl im System PbCl₄/LiAlH₄, wie im System PbCl₄/LiBH₄ wird der erste Reaktionsschritt die Bildung eines pentavalenten Übergangszustands sein.



Im System PbCl₄/LiAlH₄ folgt anschließend die Hydrierung in Teilschritten unter Bildung von Alanaten Cl_nPb(AlH₄)_{4-n} oder Hydriden Cl_nPbH_{4-n}. Deren Zerfall unter Abspaltung von AlH₃, H₂ bzw. HCl (in Analogie zum System SnCl₄/LiAlH₄ ²⁷) zu Bleidihydrid (Pb^{IV}H₂)_x oder elementarem Blei konkurriert mit der Reduktion von PbCl₄ zu Verbindungen des zweiwertigen Bleis oder zu elementarem Blei in Gegenwart des Reduktionsmittels Lithiumalanat. Beide Reaktionsfolgen führen zu elementarem Blei als einzig beobachteten Reaktionsprodukt.

Auch bei Umsetzung des bei Zimmertemperatur stabilen Bleitetraacetats Pb(OOCH₃)₄ mit Lithiumalanat in Diäthyläther (Versuch 3) wird kein Plumban PbH₄, sondern nur elementares Blei erhalten. Bei diesem Versuch war angenommen worden, daß die intermediär auftretenden Verbindungen Z₃PbH oder Z₂PbH₂ (oder die entsprechenden Alanate; Z = Acetatgruppe) durch innerkomplexbildung in Analogie zum Bleitetraacetat stabilisiert und einer Reduktion entzogen werden könnten.

Im System PbCl₄/LiBH₄ reagiert der pentavalente Übergangszustand so, als ob Chlorwasserstoff abgespalten würde, der sofort mit einem zweiten Molekül Lithiumboranat weiter reagiert.



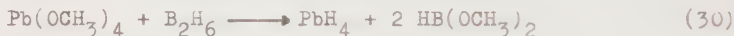
Infolge der starken Bildungstendenz eines Bleidichlorids wird der Zerfall des Komplexes unter Bildung von PbCl₂, H₂ und (BH₃)₂ gegenüber der im System SiCl₄/LiBH₄ bei großem Lithiumboranatüberschuß beobachteten Weiterhydrierung zu (E^{IV}H₂)_nBH₃ (siehe 2.1.2.3) bevorzugt sein.



Es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß durch Umsetzung von Bleitetrachlorid PbCl_4 mit Lithiumboranat auch nur intermediär Plumban PbH_4 entsteht (2.1.2.2).

2.1.3 Umsetzung von Verbindungen vierwertigen Bleis mit Diboran

Aus Zinntetraäthoxid $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ entsteht unter Einwirkung von Diäthylaluminiumhydrid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ nach W.F. NEUMANN und H. NIERMANN ³⁰ bei -10°C mit 25 Proz. Ausbeute Stannan SnH_4 . Etwa 40% des Zinns scheiden sich elementar ab. --- Zinntetramethoxid $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ bildet bei -78°C in Pentan nach E. AMBERGER und M.R. KULA unter Einwirkung von Diboran zu etwa 26% Stannan und zu etwa 57% Zinndiboranat $\text{Sn}(\text{BH}_2)_2$ ³¹. Da als einziges Nebenprodukt Dimethoxyboran $\text{HB}(\text{OCH}_3)_2$ entsteht, versprach die Übertragung der Reaktion auf ein Bleitetramethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_4$ Erfolg zu haben. Nach



müßte Plumban entstehen.

2.1.3.1 Versuch der Darstellung eines Bleitetramethoxids $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_4$

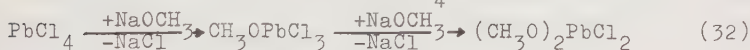
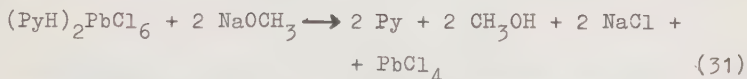
Im Gegensatz zu den Zinntetraalkoxiden $\text{Sn}(\text{OR})_4$ fehlen entsprechende Bleitetraalkoxide $\text{Pb}(\text{OR})_4$ bis jetzt in der Literatur. Zwei Darstellungsmöglichkeiten wurden in Erwägung gezogen :

- a) Alkoholyse einer Blei(IV)-Verbindung
- b) Substitution eines Halogens gegen eine Methoxygruppe durch Umsetzung mit Natriummethoxid.

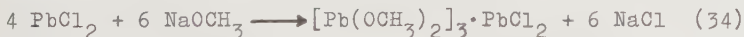
ad a) Unter den bekannten Blei(IV)-Verbindungen schied Bleitetrachlorid PbCl_4 wegen seiner Unbeständigkeit aus, auch schien eine Methanolyse wenig aussichtsreich, da z.B. bei der Einwirkung von Methanol auf Zinntetrachlorid nur ein Trichlorzinnmethoxid $\text{Cl}_3\text{SnOCH}_3$ erhalten wird ³². Es wurde daher versucht, Bleitetraacetat $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_4$ mit Methanol bzw. tert. Bu-

tanol zu entsprechenden Alkoxiden umzusetzen. Erwartungsgemäß wurde bei Einsatz von Methanol (Versuch 4) Bleidiacetat erhalten, infolge der (nicht nachgeprüften) Oxydation des Methanols; bei Einsatz von tert. Butanol (Versuch 5) trat keine Reaktion ein : Bleitetraacetat wurde unangegriffen zurückerhalten.

Völlig unerwartet verlief die Reaktion nach b), als Dipyrindiniumhexachloroplumbat $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_6$ in eine Lösung von Natriummethoxid in Methanol (Versuch 6) eingetragen wurde. Das Salz entfärbte sich sofort und ein weißer Niederschlag setzte sich ab. Mit etwa 80-proz. Ausbeute bildete sich ein chloridhaltiges Bleimethoxid des zweiwertigen Bleis der Zusammensetzung $[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbCl}_2$. Daneben lag noch etwas ungewaschenes Natriumchlorid vor. Ähnlich, jedoch langsamer reagiert Lithiummethoxid (Versuch 18). Da Methanol allein Hexachloroplumbat nicht angreift, liegt folgender Reaktionsweg nahe :



Das bei der Reaktion von $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_6$ mit Natriummethoxid intermediär entstehende Monomethoxobleitrichlorid bzw. Dimethoxobleidichlorid (32) zerfällt zu Bleidichlorid und zu Methanol und Formaldehyd (nicht nachgeprüft), d.h. das Methanol wird vom "Bleitetrachlorid" oxydiert. Das gebildete Bleidichlorid setzt sich mit weiterem Natriummethoxid in Analogie zu den Versuchen 10 bis 18 zu einem chloridhaltigen Bleimethoxid weiter um.



Dieses Ergebnis der Umsetzung zeigt, daß primär ein sich weiter zersetzendes Bleitetramethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_4$ nicht gebildet wird, da dann reines Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ entstehen müßte. Daß die auf Grund des Reaktionsergebnisses ebenso mögliche Bildung von Bleidichlorid durch Abspaltung von Chlor nach

$\text{PbCl}_4 \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$ wenig wahrscheinlich ist, zeigt das Verhalten von Dipyridiniumhexachloroplumbat in methanolischer Kalilauge : es tritt Braunfärbung, d.h. Bleidioxidbildung auf; bei Abspaltung von Chlor müßte Bleidihydroxid entstehen. (Versuch im Versuchsteil nicht wiedergegeben).

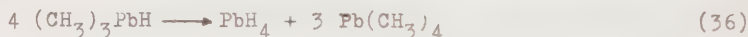
Wie bei den Versuchen, Plumban PbH_4 aus PbO und Lithiumboranat oder -alanat darzustellen, scheitert die Darstellung eines Bleitetramethoxids $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_4$ an der Unbeständigkeit der intermediär gebildeten Bleiverbindungen.

2.1.4 Versuche der Darstellung von Plumban PbH_4 durch Dismutation von Trimethyl- und Dimethylplumban

Ausgehend von den Beobachtungen von E. AMBERGER ⁷, daß Bismutan BiH_3 aus Lithiumalanat und Wismuttrichromat BiBr_3 in Dimethyläther bei -130°C mit etwa 1/2% Ausbeute, durch Dismutation von Methylbismutan CH_3BiH_2 nach



bei -45°C in einer kühlbaren HV-Apparatur fast quantitativ erhalten werden konnte, wurde versucht, in Analogie hierzu aus Trimethylplumban $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ bzw. Dimethylplumban $(\text{CH}_3)_2\text{PbH}_2$ nach



Plumban PbH_4 darzustellen.

Zur Darstellung der Methylplumbane wurde in einer kühlbaren HV-Apparatur $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{PbBr}_2$ mit Lithiumalanat in Diäthyläther oder Dimethyläther nach E. AMBERGER ⁵ bei -110 bis -65°C umgesetzt und das gebildete $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{PbH}_2$ aus dem Reaktionskolben ausgetrieben bzw. abgezogen. Anschließend wurden die abgezogenen Gemische Äther-Methylplumban im HV fraktioniert getrennt und mit den einzelnen Fraktionen Dismutationsversuche durchgeführt. Die dabei gemachten Beobachtungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Vers. Nr.	$R_n\text{PbH}_{4-n}$	$R_2\text{O}$	Dismutations-temp. und -zeit	Bleispiegel im Zersetzungs-röhrchen
7	Me_3PbH	$\text{Ät}_2\text{O}$	10 Min bei -55°C u. kurz bei -40°C	schwach
8	Me_3PbH (verschiedene bei der Darstellung erhaltene Fraktionen)	Me_2O	$2\frac{1}{2}$ Std bei -39 bis -31°C , 2 Std bei -31 bis -29°C und 1 Std bei -31 bis -24°C 2 Std bei -32 bis -28°C , 1 Std bei -25°C , kurz bei -20°C 2 Std bei -30°C , $\frac{3}{4}$ Std bei -15°C	schwach
9	Me_2PbH_2	Me_2O	15 Min bei -72°C , 15 Min bei -62°C , 15 Min bei -55°C , 75 Min bei -26 bis -22°C und 60 Min bei -17 bis -7°C	schwach

Im Zersetzungs-röhrchen wurden zwar z.T. wägbare Mengen einer Flüssigkeit aufgefangen, jedoch bildete sich beim Aufwärmen nur ein schwacher Bleispiegel. Bei der Flüssigkeit handelte es sich offensichtlich um die Lösungsmittel Diäthyl- bzw. Dimethyläther. Eine vollkommene Trennung Äther-Methylplumban war auch bei Einsatz von Dimethyläther bei der fraktionierten Destillation nicht gelungen. Die schwachen Bleispiegel im Zersetzungs-röhrchen können entweder auf Plumban PbH_4 oder auf auch bei -85 bis -100°C mitgerissenes Me_3PbH bzw. Me_2PbH_2 zurückgeführt werden. Ob Plumban PbH_4 auch nur in Spuren entstanden war, konnte daher nicht bestimmt werden.

Die nach der Dismutation im Reaktionsgefäß zurückbleibenden Öle (Alkylplumbane) wurden anschließend auf Zimmertemperatur erwärmt. Dabei wurden unterschiedliche Verfärbungen der Öle beobachtet :

Beim Aufwärmen des Trimethylplumban-Diäthyläther-Gemisches von Versuch 7 auf Zimmertemperatur trat Schwarzfärbung auf, zugleich bildeten sich gelbe, wasserunlösliche Öle. Bei Versuch 8 ($\text{Me}_3\text{PbH}/\text{Me}_2\text{O}$) wurde Schwarzfärbung und die Abscheidung eines farblosen Öls beobachtet: das Me_3PbH war während der Zersetzung mehrere Wochen bei -20°C gestanden, bevor es endgültig auf Zimmertemperatur gebracht worden war; bei Versuch 9 ($\text{Me}_2\text{PbH}_2/\text{Me}_2\text{O}$) wurde schon bei den Dismutationsversuchen zwischen -26 und -22°C eine Gelb- bis Orangefärbung, schließlich völlige Orangefärbung bei etwa -10°C beobachtet, ohne daß zugleich eine Schwarzfärbung aufgetreten war. Eine andere an Dimethyläther reichere Probe wurde beim Aufwärmen auf Zimmertemperatur gelb, ebenfalls ohne Schwarzfärbung. --- Wegen der kleinen Mengen an Methylplumbanen war eine weitergehende Untersuchung der Zersetzungsreaktionen nicht möglich.

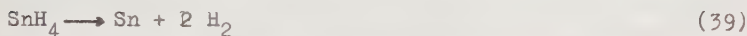
Zur Deutung der für diese Färbungen verantwortlichen Reaktionen können die an Alkyl- und Arylstannanen $\text{R}_n\text{Sn}_{4-n}$ gemachten analogen Beobachtungen herangezogen werden:

Diphenylstannan ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnH}_2$ zersetzt sich in siedendem Ammoniak unter Wasserstoffabspaltung zu Diphenylzinn ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$. Eine Zinnabscheidung wird erst bei 250°C beobachtet (R.F. CHAMBERS und P.C.SCHERER ³³). --- Trimethylstannan $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ ist bei 25°C 3 Monate, Dimethylstannan $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$ 3 Wochen lang unzersetzt haltbar. Monomethylstannan CH_3SnH_3 bildet bei 25°C nach einigen Stunden einen geringen Metallspegel (H.I. SCHLESINGER et al. ¹⁷). --- Beim längeren Stehen von Triäthylstannan $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$ (1 Monat , in abgeschmolzenen Ampullen wird ein geringer Druckanstieg, jedoch keine Metallabscheidung beobachtet (H.H.ANDERSON ³⁴). --- Erhitzt man Diphenylstannan ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnH}_2$ auf über 100°C im Vakuum, so tritt Disproportionierung in Tetraphenylstannan $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$, Zinn und Wasserstoff ein (G.J.M.van der KERK, J.G.NOLTES und J.G.A.LUIJTEN ³⁵). --- Alkylstannane $\text{R}_n\text{Sn}_{4-n}$ zersetzen sich oft bereits bei 0°C im Verlauf weniger Stunden in Tetraalkylstannan R_4Sn , Zinn und Wasserstoff, wenn Dialkylaluminiumchlorid beim Abdestillieren der Stannane in Spuren mitgerissen wird. In dessen Abwesenheit sind sie stabil. Hahnfett, rauhe Metall- oder Glasoberflächen katalysieren ähnlich (W.P.NEUMANN und H.NIERMANN ³⁰). ---

Versetzt man Diphenylstannan $(C_6H_5)_2SnH_2$ mit Aminen, Ätznatron oder Dimethylformamid, so erhält man unter Wasserstoffabspaltung Diphenylzinn $(C_6H_5)_2Sn$ verschiedener Löslichkeit, Färbung und Polymerisationsgrades, hingegen disproportioniert eine benzolische Lösung beim Kochen unter Metallabscheidung, Wasserstoffentwicklung und Bildung von Tetraphenylstannan $(C_6H_5)_4Sn$ (H.G.KUIVILA, A.K.SAWYER und A.G.ARMOUR ³⁶). --- fein verteiltes Zinn spaltet zwischen 80 und 100°C aus Diäthylstannan $(C_2H_5)_2SnH_2$ katalytisch Wasserstoff ab unter Bildung eines höhermolekularen Äthylstannans der Formel $H-[(C_2H_5)_2Sn]_x-H$ bzw. Diäthylzinns $(C_2H_5)_2Sn$. Ähnliche Polymerisation unter Wasserstoffabspaltung erleidet das Diäthylstannan in Gegenwart organischer Basen z.B. Anilin, Pyridin etc. (W.P.NEUMANN ³⁷).

Die angeführten Literaturzitate können in zwei Reaktionsfolgen eingeordnet werden :

a) Disproportionierung der Alkyl- und Arylstannane R_nSnH_{4-n} zu Tetraalkyl- bzw. Tetraarylstannan R_4Sn , Zinn und Wasserstoff.



Das bis 20°C stabile, intermediär postulierte Stannan SnH_4 konnte nie gefaßt werden, was jedoch kein Beweis gegen SnH_4 als Zwischenstoff ist.

b) Durch Basen katalysierte Polymerisation der Dialkyl- bzw. Diarylstannane R_2SnH_2 zu ring- oder kettenförmigen Polyalkyl- bzw. Polyarylstannanen $(R_2Sn)_x$ unter Wasserstoffabspaltung.

Bei den Dismutierungsversuchen und beim anschließenden Aufwärmen auf Zimmertemperatur konnten an den Methylplumbanen $(CH_3)_3PbH$ und $(CH_3)_2PbH_2$ ähnliche Beobachtungen gemacht werden. Trimethylplumban zersetzt sich beim langsamen Aufwärmen unter Bildung von Tetramethylplumban, Wasserstoff und Blei, beim schnellen Aufwärmen auf Zimmertemperatur teilweise unter Bildung eines gelben Öls, Hexamethyldiplumban $(CH_3)_3PbPb(CH_3)_3$. Dimethylplumban zerfällt anscheinend schon ohne Basenkatalyse in Wasserstoff und gelb bis orange gefärbtes Dimethylblei

$[(CH_3)_2Pb]_x$, das bei höheren Temperaturen zu Tetramethylplumban $(CH_3)_4Pb$ und elementarem Blei weiter zerfällt. Eine genaue und quantitative Untersuchung war wegen der kleinen Mengen, die zudem nach einem zeitraubendem Verfahren dargestellt worden waren, nicht möglich.

2.1.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerung aus den Ergebnissen der Darstellungsversuche eines Plumbans PbH_4

Plumban PbH_4 konnte durch Reaktion von PbZ_4 mit Hydriden und Doppelhydriden des Bors und Aluminiums und durch Dismutierung kleiner Mengen von Methylplumbanen R_nPbH_{4-n} ($n = 2, 3$) nicht erhalten werden.

Für weitere Untersuchungen über die Darstellung eines Plumbans PbH_4 werden folgende Reaktionen als die aussichtsreichsten Wege angesehen :

- 1) Die Dismutierung anderer Alkylplumbane R_nPbH_{4-n} ,
- 2) Die Umsetzung von leichtflüchtigen Hydridverbindungen mit Verbindungen des vierwertigen Bleis, z.B. die Reaktion von Diboran mit einem Bleitetraalkoxid $Pb(OR)_4$ oder die Reaktion von Silan SiH_4 mit Bleitetrafluorid PbF_4 .

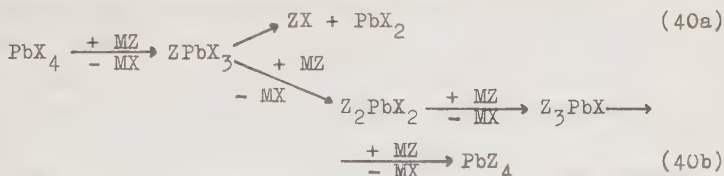
Hierzu wird folgendes Arbeitsprogramm verfolgt werden müssen :

a) Es muß eine Methode gefunden werden, nach der relativ schnell und in guter Ausbeute lösungsmittelfreie Alkylplumbane R_nPbH_{4-n} erhalten werden können (siehe Teil 2.3).

b) An Alkylstannanen R_nSnH_{4-n} muß bei tiefen Temperaturen die nach (30) postulierte Dismutationsreaktion, speziell in Anwesenheit von sauren Katalysatoren (Lewis-Säuren) untersucht und die Beweglichkeit verschiedener Alkyl- und Arylsubstituenten studiert werden. Erst wenn die genauen Reaktionsbedingungen für ein Abfangen des im Gegensatz zu Plumban PbH_4 auch bei Raumtemperatur stabilen Stannans SnH_4 bekannt sind, sollten die Dismutationsversuche auf die thermisch labilen Alkylplumbane R_nPbH_{4-n} übertragen werden.

c) Für die Umsetzung einer Verbindung PbZ_4 mit Diboran (entsprechend Gleichung (30) für $Z = OCH_3$) müssen zunächst Ausgangsverbindungen PbZ_4 gefunden werden, in denen Z so stark elektronenspendend ist, daß die bei Bleiverbindungen besonders

leicht zerfallende Zwischenstufe ZPbX_3 (X = Halogenid) stabilisiert und die in Gleichung (40a) beschriebene Zerfallsreaktion übersprungen werden kann.



Die Phenoxy- oder die Dialkylaminogruppe könnte diese Voraussetzung erfüllen.

2.2 Über die Existenz eines Bleidiboranats $\text{Pb}(\text{BH}_4)_2$

Nachdem es nicht gelungen war, das Hydrid des vierwertigen Bleis PbH_4 zu fassen, sollte nun versucht werden, Hydridverbindungen des zweiwertigen Bleis : Bleidihydrid PbH_2 oder dessen Boranaddukt Bleidiboranat $\text{Pb}(\text{BH}_4)_2$ darzustellen. Dessen Existenz wurde durch die Darstellung eines Zinndiboranats $\text{Sn}(\text{BH}_4)_2$ durch E. AMBERGER und M. R. KULA⁸ wahrscheinlich gemacht.

Für eine vorangehende theoretische Betrachtung der Hydridverbindungen des "zweiwertigen Bleis" ist es zweckmäßig, primär die Kenntnisse über die bisjetzt bekannten Hydrid- und Doppelhydridverbindungen der Bleinachbarn Thallium und Wismut zusammenzufassen und anschließend durch Vergleich Rückschlüsse auf die mögliche Existenz eines Bleidihydrids oder eines Bleidiboranats $\text{Pb}(\text{BH}_4)_2$ zu ziehen.

2.2.1 Die Hydride der Bleinachbarn Thallium und Wismut

Thalliumtrihydrid TlH_3 , aus Lithiumthallanat LiTlH_4 und Thalliumtrichlorid TlCl_3 nach $3 \text{ LiTlH}_4 + \text{TlCl}_3 = 3 \text{ LiCl} + 4 \text{ TlH}_3$ in ätherischer Lösung erhalten³⁸, fällt nach Abzentrifugieren des gebildeten Lithiumchlorids als festes, weißes, voluminöses Polymerisat $(\text{TlH}_3)_x$ aus, das alsbald unter Wasserstoffabspaltung zu Thalliummonohydrid $(\text{TlH})_x$ zerfällt.

Thalliummonohydrid $(\text{TlH})_x$ wird über gelbe Zwischenverbindungen als hell- bis dunkelbraunes Pulver erhalten, wenn Thalliumtrihydrid TlH_3 bei Zimmertemperatur unter Wasserstoffabspaltung zerfällt ³⁸. Ein dunkelbraunes, festes, oberhalb 150°C zerfallendes Thalliummonohydrid bildet sich beim Einleiten von Diboran in eine Thalliummonoäthoxid $(\text{TlOC}_2\text{H}_5)$ -Lösung in Diäthyläther bei -20°C . Die voneinander abweichende thermische Stabilität der auf unterschiedlichem Weg dargestellten Monohydride (das aus TlH_3 entstehende $(\text{TlH})_x$ zerfällt erst bei 270°C in die Elemente) wird auf den Polymerisationsgrad zurückgeführt: je größer x , um so energieärmer, d.h. stabiler ist die Verbindung.

Thalliummonoboranat TlBH_4 wird als farbloser, bei Zimmertemperatur beständiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, wenn wäßrige Kaliumboranat-Lösung in Thallium(I)-nitrat-Lösung getropft wird. Es zersetzt sich langsam bei Zimmertemperatur in wäßriger Suspension. Es kristallisiert im Natriumchlorid-Gitter. Die Wellenzahlen der IR-aktiven Grundschrwingungen sind im TlBH_4 gegenüber den Alkaliborانات um 60 bis 100 cm^{-1} nach kleineren Werten hin verschoben. Daraus wird ein geringer kovalenter Bindungsanteil im Kristallgitter oder der Beginn einer Mehrzentrenbindung abgeleitet ³⁹. Ein von E. WIBERG et al. ³⁸ durch Umsetzung von Thalliumperchlorat TlClO_4 mit Lithiumalanat gebildetes Thalliummonoalanat TlAlH_4 zerfällt schon bei -80°C unter Thalliumabscheidung.

Bismutan BiH_3 wird durch Dismutation von Methylbismutan CH_3BiH_2 als farbloses, bei Zimmertemperatur in die Elemente zerfallendes Gas erhalten ⁷.

Ein Vergleich der Elektronenanordnung des zwei- und vierwertigen Bleis mit der seiner Nachbarn ergibt folgende verhältnisse: die Anordnung $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$ ist bei Hg^0 , Tl^+ , Pb^{2+} und Bi^{3+} , die Anordnung $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^06p^0$ mit leerer 6s-Schale bei Hg^{2+} , Tl^{3+} , Pb^{4+} und Bi^{5+} anzutreffen. Die Farbe und der polymere Charakter des Thalliummonohydrids $(\text{TlH})_x$ deuten auf dreibindiges Thallium (Oxydationszahl +3) mit Element-Element-Bindungen; dreiwertiges und dreibindiges Thallium liegt auch im instabilen Thalliumtrihydrid TlH_3 vor. Hin-

gegen ist Thallium im farblosen, mit Natriumchlorid isomorphem Thalliummonoboranat TlBH_4 einwertig (Oxydationszahl +1) und einbindig, d.h. es besitzt ebenso wie das Bismutan BiH_3 oder die Thalliumhalogenide ein an der Bindung unbeteiligtes 6s-Elektronenpaar.

2.2.2 Mögliche Eigenschaften eines Bleidihydrids PbH_2 und eines Bleidiboranats $\text{Pb}(\text{BH}_4)_2$

Auf Grund der an Hydriden und Doppelhydriden speziell des Thalliums gemachten Beobachtungen werden folgende Eigenschaften bei Bleidihydrid bzw. Bleidiboranat zu erwarten sein :

a) Das Bleidihydrid wird in Analogie zum Thalliummonohydrid $(\text{TlH})_x$ als polymeres, farbiges Derivat des vierbindigen Bleis (Oxydationszahl +2) mit Blei-Blei-Bindungen erhalten werden : $(\text{PbH}_2)_x$.

b) Das Bleidiboranat wird in Analogie zum Thalliummonoboranat TlBH_4 als farbloser, wenig oder gar nicht löslicher Festkörper erhalten werden. Es wird, entsprechend der Tendenz der Bleiverbindungen, das 6s-Elektronenpaar nicht an der Bindungsbildung teilnehmen zu lassen, ein Derivat des zweiwertigen und zweibindigen Bleis sein.

2.2.3 Darstellungswege für ein Bleidiboranat $\text{Pb}(\text{BH}_4)_2$

Da bei den analogen Zinnverbindungen nur das Zinndiboranat $\text{Sn}(\text{BH}_4)_2$ in reiner Form erhalten worden war ⁸, wurde vorerst nur versucht, ein Bleidiboranat darzustellen.

Die wichtigsten Darstellungsmethoden für Boranate sind :

a) die doppelte Umsetzung zwischen einem Alkaliboranat und einem Halogenid, Oxid etc. des Elements und

b) die Reaktion von Diboran mit einem Alkoxid oder einer Alkylverbindung des Elements.

ad a) Ein Versuch, bei dem eine Lösung von Lithiumboranat mit in Diäthyläther suspendiertem Bleidibromid langsam aufgetaut wurde, führte nur zu Schwarzfärbung und Wasserstoffentwicklung. 90% des eingesetzten Lithiumboranats wurden zurückgewonnen (im Versuchsteil nicht angeführt). Bei der

analogen Umsetzung von Zinndihalogeniden waren halogenidhaltige Boranate des Zinns erhalten worden ⁴⁰.

Beim Versetzen einer wäßrigen Bleidinitratlösung mit einer wäßrigen Natriumboranatlösung bei 0°C in Analogie zur Darstellung von $TlBH_4$, wurde nur Eisabscheidung beobachtet (im Versuchsteil nicht angeführt).

ad b) Zinndiboranat $Sn(BH_4)_2$ wurde von E.AMBERGER und M.R.KULA ⁸ durch Einleiten von Diboran in eine auf -78°C gekühlte ätherische Suspension des in Äther völlig unlöslichen Zinndimethoxids nach



dargestellt. Es wird als gelbe, in Diäthyläther nur mäßig lösliche, bis -65°C stabile Verbindung beschrieben. Es wurde versucht Bleidiboranat auf ähnlichem Weg darzustellen.

2.2.4 Bleidimethoxid $Pb(OCH_3)_2$

2.2.4.1 Darstellung eines Bleidimethoxids

Die bisherigen Untersuchungen über Bleidimethoxid sind bescheiden. B.SZILARD ⁴¹ erhielt ein Bleidimethoxid durch Elektrolyse von Natriummethoxidlösungen an Bleikathoden. E.CHABLAY ⁴² setzte in flüssigem Ammoniak festes Bleidijodid oder Bleidinitrat mit suspendiertem Natriummethoxid um und erhielt ein weißes, feuchtigkeitsempfindliches, in flüssigem Ammoniak unlösliches Bleidimethoxid.

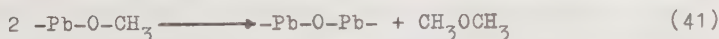
Zur Darstellung des Bleidimethoxids $Pb(OCH_3)_2$ wurde schwer lösliches Bleidihalogenid PbX_2 ($X = F, Cl, Br, J$) mit Alkalimethoxid $M^I OCH_3$ ($M^I = Li, Na, K$) in abs.Methanol bei 0, 20 oder 65°C umgesetzt. In Analogie zu Versuch 6 wurde auch Dipyridiniumhexachloroplumbat $(pyH)_2PbCl_6$ mit Lithiummethoxid umgesetzt. Auf Grund der sofortigen Entfärbung des gelben Bleidijodids bzw. Dipyridiniumhexachloroplumbats (Versuch 6) wird auf einen raschen Umsatz geschlossen.

Bei der Umsetzung von Bleidichlorid mit überschüssigem Natriummethoxid (Versuch 10) wird ein Bleimethoxid erhalten, das noch Bleidichlorid und in Methanol schlecht lösli-

ches Natriumchlorid enthält. Setzt man Bleidibromid (NaBr ist in Methanol leichter löslich als NaCl) mit Natriummethoxid um (Versuche 11 bis 14), so erhält man immer ein bromidhaltiges, weißes Bleimethoxid der Zusammensetzung $\{[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbBr}_2\}_x$. Weder eine Erhöhung der Natriummethoxidkonzentration mMol $\text{NaOCH}_3/\text{ml CH}_3\text{OH}$ in der Reaktionslösung bei gleichbleibendem Verhältnis Natriummethoxid zu Bleidibromid, noch eine Vergrößerung dieses Verhältnisses führt zur vollständigen Substitution des Halogens. Die Umsetzung mit Bleidijodid (Versuch 16a und 16b) führt zu ähnlichem Ergebnis.

Bei großem Natriummethoxidüberschuß sinkt die Ausbeute, da ein Teil des Bleimethoxids in Lösung bleibt. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Umsetzung über einen methanollöslichen Komplex, z.B. $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_4]$ verläuft. Daß trotzdem nur halogenhaltiges Bleimethoxid erhalten wird, kann zwei Ursachen haben : a) das in Lösung befindliche Natriumhalogenid bildet mit dem entstandenen $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ in einer Rückreaktion den im System Bleidimethoxid-Bleidihalogenid bevorzugten unlöslichen Verbindungstyp A_3B [$\text{A} = \text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{B} = \text{PbX}_2$] oder b) der gebildete Verbindungstyp A_3B liegt auch im intermediär mit überschüssigem Natriummethoxid gebildeten methanollöslichen Komplex vor.

Bei großem Natriummethoxidüberschuß oder bei Umsetzungen bei 65°C werden schwankende bzw. unvollständige Analysenwerte für Base (OCH_3) beobachtet (siehe Versuche 11, 13a, 13b, 14, 15 und 19b). Die dadurch bedingten Unstimmigkeiten bei der Kontrollberechnung (Erklärung des Begriffs Kontrollberechnung S.102) werden mit einer Spaltung der $-\text{Pb}-\text{O}-\text{CH}_3$ -Bindung im stark alkalischen Milieu (Überschuß an OCH_3^-) oder bei höheren Reaktionstemperaturen entsprechend der Gleichung



erklärt. Langsamere, unvollständige Lösung in wäßrigem, saurem Milieu bei der Analyse und die Ungenauigkeit bei der Kontrollberechnung : statt OCH_3 muß z.T. O eingesetzt werden, sind die Folge. Eine ähnliche "Kondensation" beschreibt schon A.GEUTHER ⁴⁵: beim Kochen von Bleihydroxid $\text{Pb}(\text{OH})_2$ mit 10proz.

Natronlauge wird gelbes Bleioxid PbO erhalten. Ein analoges Verhalten konnte bei längerem Stehen von Alkaliplummitlösungen bei Zimmertemperatur beobachtet werden. Es schied sich ein (schmutzig, gelber, gut kristallisierter Niederschlag ab (im Versuchsteil nicht beschrieben). --- Niedere Temperaturen: Eisbadkühlung und kürzere Reaktionszeiten (Versuche 21a bis 21c) verringern die Spaltungsreaktion.

Wird statt Natriummethoxid, Lithiummethoxid eingesetzt, so erhält man Bleimethoxide, die noch halogenreicher sind als bei Einsatz von Natriummethoxid. Versuche 15 und 18. Das Absinken des substituierten Halogenanteils bei Übergang von Na zu Li läßt den Schluß zu, daß die Größe der Bildungsenergie des gebildeten Alkalihalogenids für den Reaktionsablauf bestimmend ist. Wird nämlich Bleidifluorid mit Kaliummethoxid (Versuche 19 bis 21) umgesetzt, so erhält man schon bei einem Molverhältnis $KOCH_3 : PbF_2 = 2 : 1$ ein Bleimethoxid, das halogenärmer ist als das bei den analogen Darstellungen mit Bleidichlorid, Bleidibromid bzw. Bleidijodid erhaltene Produkt. Eine vollständige Umsetzung wird erst bei einem Molverhältnis $KOCH_3 : PbF_2 = 10 : 1$ erreicht, wobei wegen der Kondensationsreaktion bei niederen Temperaturen ($0^\circ C$) und möglichst kurzen Reaktionszeiten (Versuche 21a bis 21c) gearbeitet werden muß. Da Kaliumfluorid in Methanol wenig löslich ist (bei $20^\circ C$ sind 0.00106, bei $50^\circ C$ 0.00069 Mol KF pro Mol CH_3OH löslich⁴⁴) und zur Reindarstellung des Bleidimethoxids $Pb(OCH_3)_2$ ein großer Überschuß von Kaliummethoxid notwendig ist, ist eine nicht nachgeprüfte Bildung einer in Methanol leichtlöslichen Additionsverbindung des Kaliumfluorids an das Kaliummethoxid anscheinend für die vollständige Substitution des Fluorids am Blei mit verantwortlich.

Bleidimethoxid $Pb(OCH_3)_2$ zeigt beim Erhitzen auf $+ 185^\circ C$ (Versuch 22) nur eine geringe Gewichtsveränderung. Eine Farbänderung wird nicht beobachtet.

An Luft und bei Kontakt mit Wasser bleibt das Bleidimethoxid weiß, die halogenierten Bleimethoxide werden gelb.

Bei der Wiederholung des Versuchs einer Darstellung von Bleidimethoxid durch Umsetzung von Bleidijodid mit Natrium-

methoxid in flüssigem Ammoniak nach E.CHABLAY ⁴² wurde ebenfalls nur ein halogeniertes Bleimethoxid der oben beschriebenen Zusammensetzung $\{[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbJ}_2\}_x$ erhalten (Versuch 17).

2.2.4.2 Die Verbindungsklasse $(\text{PbZ}_2)_3 \cdot \text{PbY}_2$ bzw. $\text{PbZ}_2 \cdot \text{PbZY}$

Die den halogenierten Bleimethoxiden (auch als basische Bleisalze aufzufassen) zu Grunde liegende Verbindungsklasse $(\text{PbZ}_2)_3 \cdot \text{PbY}_2$ bzw. $\text{PbZ}_2 \cdot \text{PbZY}$ (Y = Halogenid, Formiat, Acetat u.a.) muß energetisch in der Mischungsreihe $(\text{PbZ}_2)_n \cdot (\text{PbY}_2)_m$ neben der Verbindungsklasse $\text{PbZ}_2 \cdot \text{PbY}_2$ mit $n = m = 1$ besonders begünstigt sein. Zahlreiche Literaturzitate unterstützen diese Behauptung.

Schon A.CARIUS ⁴⁵ erhielt beim Abkühlen einer in der wärme gesättigten Lösung von Bleidiacetat und Bleidichlorid (Verhältnis 1 : 1) ein Kristallisat der Zusammensetzung $\text{Pb}_2(\text{OAc})_3\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (= $3 \text{ Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). I.PLÖCHL ⁴⁶ beschreibt ein Doppelsalz der Formel $[\text{Pb}(\text{OAc})_2]_3 \cdot \text{Pb}(\text{HCOO})_2$ und ein basisches Bleiacetat $\text{Pb}_2(\text{OAc})_3\text{OH}$, das er beim Auswaschen und Umkristallisieren von Bleidiacetat mit Äthanol erhielt.

E.C.FRANKLIN ⁴⁷ erhielt beim Eintragen von Bleidijodid in flüssigen Ammoniak ein weißes, basisches Derivat der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{PbNH}_2\text{J}$.

R.WEINLAND et al. ⁴⁸ nehmen in den von ihnen isolierten basischen Bleiverbindungen folgende Kationen an : $[\text{Pb}_2(\text{OAc})_2]^{2+}$, $[\text{Pb}_2(\text{OAc})_3]^+$, $[\text{Pb}_3(\text{OAc})_4]^{2+}$ und $[\text{Pb}_3(\text{OAc})_2]^{4+}$, die als Nitrate, Perchlorate, Bromate, Pikrate oder Dithionate erhalten werden konnten. Mehrkernige Acetatkomplexe werden in den Kationen in Analogie zu ähnlich formulierten Komplexen des Eisens und Chroms vermutet.

Aus den Messungen über die Löslichkeiten von mit Essigsäure versetzten konzentrierten Bleidichlorid-Bleidiacetat-Mischungen schließt E.GRILLOT ⁴⁹, daß aus den beiden Komponenten immer ein Komplex der Zusammensetzung $\text{Pb}_2(\text{OAc})_3\text{Cl} \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ als Kristallisat erhalten wird. Leitfähigkeitsmessungen lassen die Möglichkeit offen, daß es sich um eine

Verbindung der Zusammensetzung $\text{PbCl}_2 \cdot 3 \text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ handelt. In wässriger Lösung tritt Hydrolyse zu Bleihydroxidchlorid $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ und Essigsäure ein, sodass man statt Vermischen wässriger Lösungen immer die Hydrolyseprodukte findet. Ebenso wurde bei Löslichkeitsversuchen von PbBr_2 - $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ -Gemischen bei 25% PbBr_2 ein Löslichkeitsmaximum beobachtet. Bei vorsichtiger Hydrolyse werden wasserunlösliche, gelbe halogenhaltige Bleioxide der Zusammensetzung $\text{Pb}_3\text{O}(\text{OAc})_4\text{X}$ erhalten, bei längerem Kochen hingegen die bekannten basischen Bleihalogenide des Typs $\text{Pb}(\text{OH})\text{X}$. Eine Strukturdeutung wird nicht gegeben.

Wie die Literaturübersicht zeigt, wäre eine Formulierung $[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OCH}_3)_2\text{X}]_x$ für den sich wiederholenden kleinsten Molekülverband der halogenierten Bleimethoxide ebenso möglich. Die in 2.2.4.1 aufgestellte Formel $\{[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbX}_2\}_x$ erfolgte aus dem Bestreben heraus, jedes Bleiatom mit gleichartigen Substituenten zu verbinden. Wegen der Unlöslichkeit der Verbindungen ist eine Unterscheidung, z.B. durch Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich.

2.2.4.3 IR-Spektren

Die Spektren 1 bis 3 (siehe Anhang) zeigen die IR-Spektren des Bleidimethoxids $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ (von Versuch 21c) und zum Vergleich die Spektren von Methoxiden mit verschiedenen schweren Kationen: des Natriummethoxids NaOCH_3 und des Strontiummethoxids $\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$.

Die Spektren wurden mit dem Spectrophotometer Perkin Elmer 21 aufgenommen, die Proben in Nujol und Hostafon unter Stickstoffspülung aufgeschlammt⁺. Die Meßwerte wurden mit denen eines Eichspektrums korrigiert. Zur Kontrolle wurde ein zweites Spektrum von Bleidimethoxid aufgenommen (von Versuch 21b): die Werte sind um etwa 0.01μ gegenüber dem ersten Spektrum verschoben. In diesem Fall wurden die Mittelwerte beider Spektren in Wellenzahlen cm^{-1} umgerechnet.

+ Frl.G.Aman und Frl.A.Bühler danken wir herzlichst für die Aufnahme der Spektren.

In den Methoxiden werden die Banden der Valenz-, Deformations- und Schaukelschwingungen der CH_3 -Gruppe und die Valenzschwingungen der CO-Gruppe etwa in den gleichen Bereichen, wie im Methanol oder Methylfluorid (Atomgewicht $\text{F} = 19$, $\text{O} = 16$) zu erwarten sein. Zusätzlich treten noch die Schwingungen der Metall-Sauerstoff-Bindung auf. Bei zweiwertigen Kationen werden je nach Anordnung eine (lineare $\text{O}-\text{M}^{\text{II}}-\text{O}$ -Bindung) oder zwei (gewinkelte $\text{O}-\text{M}-\text{O}$ -Bindung) IR-aktive Valenzschwingungen auftreten. Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung aller Spektren, zugleich die Banden des Methylfluorids⁵⁰ und des Methanols⁵⁰ (beide gasförmig). Ein Zuordnungsversuch ist in der ersten Spalte aufgezeichnet.

Bandenzuordnungsversuch in den Spektren von NaOCH_3 ,
 $\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$

Bei oberflächlicher Betrachtung der Spektren im Bereich von 3 bis 15 μ fallen bei allen untersuchten Methoxiden drei mittelstarke bis sehr starke Banden oder Bandengruppen auf, die den Valenz- und Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppe und den CO-Valenzschwingungen entsprechen.

Die Valenzschwingungen ν_s, ν_{as} der CH_3 -Gruppe in den Methylhalogeniden (siehe Tabelle 2 nach G.HERZBERG⁵⁰)

Tabelle 2

Zuordnung	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3J
$\nu_{\text{CH}_3-\text{X}}$	1048.2 ⁺	732.1	611	532.8
δ_{CH_3}	1195.5	1015.0	952	880.1
$\delta_{\text{CH}_3\text{symm}}$	1475.3	1354.9	1305.1	1251.5
$\delta_{\text{CH}_3\text{asymm}}$	1471.1	1454.6	1445.3	1440.3
$\nu_{\text{CH}_3\text{symm}}$	2964.5	2966.2	2972	2969.8
$\nu_{\text{CH}_3\text{asymm}}$	2982.2	3041.8	3055.9	3060.3

⁺ : alle Werte in cm^{-1}

Tabelle 3

Frequenz- zuordnung	NaOCH ₃ u cm ⁻¹	I	Sr(OCH ₃) ₂ u cm ⁻¹	I	Pb(OCH ₃) ₂ u ₁ u ₂ cm ⁻¹	I	CH ₃ OH cm ⁻¹	CH ₃ F cm ⁻¹	
2xδ _{CH₃} ν _{as} CH ₃ ν _s CH ₃ δ _{CH₃} +ν _{CO}	3.39 3.60 3.64 3.85	2950 2778 2747 2597	m Sch st m	3.43 3.55 3.615 3.88	2916 2817 2766 2577	m Sch st m	3.46 3.515 3.595 3.89	2895 2851 2788 2571	Sch m-st st Sch, s
2xν _{CO}	4.78	2092	s-m	4.82 6.19 6.27	2075 1616 1595	s-m Sch st	4.83	2073	s, br
δ _{CH₃}	6.775	1476	m, sch	6.81 7.32 7.41	1468 1366 1350	m, sch s s	6.97 7.20 7.34	1437 1429 1389	m m s
ν _{CH₃} (?) ν _{as} CO ν _s CO	8.70 9.19 9.36	1149 1088 1068	s, br m, Sch st, br	8.65 9.39	1156 1065	s, br st, br	8.57 8.70 9.53	1165 1145 1050	s, br s, br st, br
							9.705	9.69	1031
							12.00 12.15 12.40 12.58	835 823 807 795	s s s, br s-m
ν _{as} PbO ν _{sp} PbO							19.69 23.20	508 431	st, br st, br

Zeichenerklärung : I : Intensität; st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit
sch = scharf, Sch = Schulter.

treten zwischen 2960 und 3060 cm^{-1} auf, wobei die bei höheren Wellenzahlen liegenden Banden als ν_{asCH_3} angesehen werden. Mit zunehmender Masse des an die Methylgruppe gebundenen Halogenids werden die Banden geringfügig nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die gleiche Tendenz wird in den untersuchten Methoxiden bei einer Bandengruppe mittelstark bis starker Intensität zwischen 2850 und 2750 cm^{-1} gefunden. Eine Abnahme des Ionencharakters der Methoxidgruppe vom NaOCH_3 in Richtung zum $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$, d.h. eine zunehmend kovalentere Bindung des Sauerstoffatoms an das Metallatom = eine scheinbare Zunahme der Masse des Sauerstoffatoms, beeinflusst die Verschiebung der Banden in den Methoxiden im gleichen Sinn, wie die zunehmende Masse des Halogenidatoms in den Methylhalogeniden. Es wird deshalb die zwischen 2747 cm^{-1} (NaOCH_3) und 2788 cm^{-1} ($\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$) auftretende stärkste Bande in dieser Frequenzlage als die symmetrische (ν_{sCH_3}) und die zwischen 2778 cm^{-1} (NaOCH_3) und 2851 cm^{-1} ($\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$) liegende Bande, die entweder als Schulter oder als mittelstarke Bande auftritt, als die asymmetrische Valenzschwingung (ν_{asCH_3}) angesehen.

Die zwischen 1476 cm^{-1} (NaOCH_3) und 1429 cm^{-1} ($\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$) auftretende scharfe Bande, die nur im zweiten Spektrum des Bleidimethoxids deutlich aufgespalten ist, wird analog den Werten des Methanols und Methylfluorids der Deformationsschwingung (δ_{CH_3}) der CH_3 -Gruppe zugeschrieben. Die Aufspaltung in zwei schwache, eng nebeneinander liegende Banden im zweiten Spektrum des $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ läßt den Schluß zu, daß speziell bei NaOCH_3 und $\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$ die Banden durch das Spectrophotometer nicht mehr aufgelöst werden können.

Zwischen 1068 cm^{-1} (NaOCH_3) und 1031 cm^{-1} ($\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$) liegen wie im Methanol die charakteristischen Frequenzen der Schwingungen der CH_3 -Gruppe gegen das Sauerstoffatom (ν_{CO}). Die Bande ist die stärkste des ganzen Spektrums und stark verbreitert. Erst bei Vermessung kapillarer Probeschichten wird sie im Bleidimethoxid in zwei Banden aufgespalten, wobei die Bande der höheren Frequenz geringere Intensität aufweist. F.K.BUTCHER, W.GERRARD, E.F.MOONEY, R.G.REES und H.A.WILLIS⁵¹ ordnen im Dimethylzinndimethoxid $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ die Bande

bei 1060 cm^{-1} ν_{asCO} und die bei 1036 cm^{-1} ν_{sCO} zu. Im Bleidimethoxid kann in analoger Reihenfolge die Bande bei 1050 cm^{-1} ν_{asCO} , die bei 1031 cm^{-1} ν_{sCO} zugeordnet werden. In Natriummethoxid finden wir ν_{CO} bei 1068 cm^{-1} als breite, starke Bande. Die bei 1088 cm^{-1} als Schulter erscheinende Bande wird für ein einwertiges Methoxid theoretisch nicht erwartet. Ob diese Aufsplitterung auf Koordination einer zweiten Methoxygruppe an das Natriumion oder auf andere Kristallgittereffekte zurückzuführen oder ob diese Bande einem Ober- oder Kombinationston zuzuordnen ist, kann beim vorliegenden Spektrenmaterial nicht eindeutig bestimmt werden.

Beim Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ wurde auch der Bandenverlauf im CsBr-Bereich des Spectrophotometers untersucht. Erwartungsgemäß werden hier die Valenzschwingungen der Metall-Sauerstoff-Bindung⁺ gefunden. Das Auftreten von drei Banden: bei 508 cm^{-1} als ν_{asPbO} , bei 431 cm^{-1} als ν_{spPbO} gedeutet — spricht für eine gewinkelte Form dieser Atomgruppierung.

Die CH_3 -Pendelschwingung δ_{CH_3} , die im CsBr bei 1165 cm^{-1} und nach einer Zusammenstellung von R. FINKELB und S. FINKEL¹ in Methoxygruppen von Estern zwischen 1190 und 1200 cm^{-1} auftritt, fehlt auffallenderweise wie im Methanol in allen Methoxiden oder ist so schwach, daß sie in den auch in Nujol auftretenden schwach angedeuteten Banden zwischen 1145 und 1165 cm^{-1} untergeht.

Die restlichen in den Spektren auftretenden Banden können zum Teil als Ober- und Kombinationstöne der besprochenen Fundamentalschwingungen angesehen werden.

Die Frequenzen zwischen 2950 cm^{-1} und 2895 cm^{-1} entsprechen dem 1. Oberton der Deformationsschwingung: NaOCH_3 : $2 \times 1476\text{ cm}^{-1} = 2952\text{ cm}^{-1}$, gefunden: 2950 cm^{-1} ; $\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$: $2 \times 1468\text{ cm}^{-1} = 2936\text{ cm}^{-1}$, gefunden: 2916 cm^{-1} ; Pb_2OCH_3 : $2 \times 1433\text{ cm}^{-1} = 2866\text{ cm}^{-1}$, gefunden: 2895 cm^{-1} . Die Verschiebung nach niederen Wellenzahlen mit zunehmender Größe des Metallkations entspricht der analogen Tendenz von δ_{CH_3} . Die Lage dieser Frequenzreihe entspricht bei Vergleich mit dem Spektrum des Methanols bzw. Methylfluorids der asymmetrischen Valenzschwingung der CH_3 -Gruppe. Daß diese Zuordnungs-

⁺ Die Deformationsschwingung der Metall-Sauerstoff-Bindung liegt außerhalb des vermessenen Frequenzbereichs.

möglichkeit nicht zutrifft, zeigt ein Vergleich mit dem Spektrum des Trimethylbleimethoxids $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ (S. 55), bei dem im betreffenden Bereich schwache bis mittlere Banden bei 3012 cm^{-1} und 2920 cm^{-1} und mittelstarke Banden bei 2845 cm^{-1} und 2782 cm^{-1} auftreten. Diese Banden treten im Gegensatz zu den Trimethylbleihalogeniden $(\text{CH}_3)_3\text{PbX}$ nur im $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ auf. Sie entsprechen $\nu_{\text{as CH}_3(-\text{O})}$ und $\nu_{\text{s CH}_3(-\text{O})}$ und bestätigen die Zuordnung beim Bleidimethoxid.

Die zwischen 2092 cm^{-1} und 2073 cm^{-1} liegenden Frequenzen werden dem 1. Oberton der CO-Valenzschwingung zugeordnet.

Die zwischen 2597 cm^{-1} und 2571 cm^{-1} liegenden mittelstarken Banden können eventuell als die Kombinationstöne von δ_{CH_3} und ν_{CO} angesehen werden : $\text{NaOCH}_3 : 1476 + 1068 = 2544\text{ cm}^{-1}$, gefunden : 2597 cm^{-1} ; $\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2 : 1468 + 1065 = 2533\text{ cm}^{-1}$, gefunden : 2577 cm^{-1} ; $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2 : 1433 + 1031 = 2464\text{ cm}^{-1}$, gefunden 2571 cm^{-1} .

Die in $\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$ bei 1595 cm^{-1} auftretende starke Bande kann nicht gedeutet werden.

2.2.4.4 Strukturvorschlag

Da sowohl das Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$, wie auch die halogenhaltigen Bleimethoxide $[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbX}_2$ als unlösliche Pulver anfielen, konnte zur weiteren Strukturaufklärung weder eine Molekulargewichtsbestimmung, noch eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Es können daher über die Struktur nur hypothetische Aussagen gemacht werden.

In den halogenhaltigen Bleimethoxiden, ebenso im reinen Bleidimethoxid wird angenommen, daß vier Moleküle einen engeren Molekülverband bilden. Eine zahlenmäßig gleiche Molekülanordnung wurde von E. GRILLOT⁴⁹ bei Leitfähigkeitsmessungen an halogenhaltigen Bleiacetaten festgestellt (siehe 2.2.4.2).

Naheliegender wäre es, in Analogie zum Thalliummethoxid TlOCH_3 eine "Cubanstruktur"⁵² anzunehmen, einem Kubus der durch 4 Moleküle gebildet wird (Abb. 1).

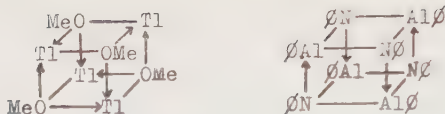


Abb. 1

Vorgeschlagene Strukturen für TlOCH_3 und øAlNø mit Darstellung der "normal" bzw. "koordinativ" an das Tl bzw. Al gebundenen Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome (koordinative Bindungen durch Pfeil angedeutet; Me=Methyl, ø=Phenyl).

Die Koordinationszahl des Thalliums im TlOCH_3 beträgt 3, die Richtungen der Bindungen liegen ungefähr in den 3 Koordinatenachsen. Sie entsprechen damit der trigonal pyramidalen Anordnung der Liganden, wie sie der Elektronenkonfiguration p^3 nach G.E.KIMBALL⁵³ zukommt. Entsprechend der Tendenz der Elemente der 6. Periode ist das 6s-Elektronenpaar an der Bindungsbildung nicht beteiligt. --- Ebenso wurde im Diphenylaluminiumimid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{AlNC}_6\text{H}_5$)₄ durch Röntgenstrukturanalyse eine Cubanstruktur nachgewiesen⁵⁴ (Abb. 1). Wie ein Vergleich der Herkunft der die s und p-Orbitale auffüllenden Elektronen bei der Thallium- bzw. der Aluminiumverbindung zeigt, sind im Diphenylaluminiumimid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{AlNC}_6\text{H}_5$)₄ auch die 3s-Elektronen des Aluminiums an der Bindungsbildung beteiligt. Die Aluminiumphenylgruppe entspricht dem Thallium im TlOCH_3 . (siehe Abb. 2).

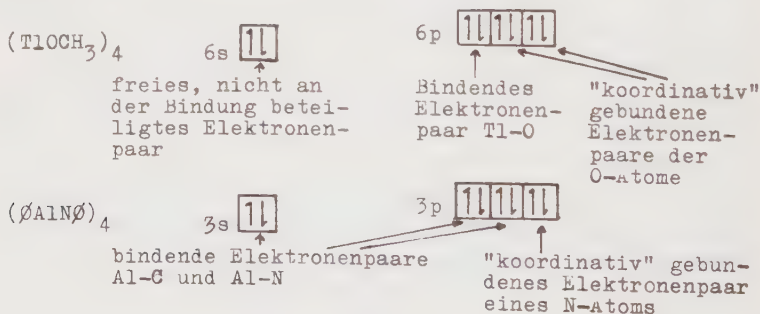


Abb. 2

Die voll aufgefüllten s- und p-Orbitale in der Thallium- bzw. Aluminiumverbindung sind für die Assoziationszahl vier und wegen des dadurch bedingten relativ kleinen Molekulargewichts für die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verantwortlich.

Eine analoge Elektronenanordnung ist in einem Molekülverband aus vier Bleidimethoxid-Molekülen nicht möglich. Blei hat ein Elektron mehr als das Thallium. Zur Auffüllung des 6s-Orbitals sind nur mehr vier Elektronen nötig. Es wäre daher beim zweiwertigen Blei nur ein Komplex mit 3 Liganden möglich, wie er z.B. im acet unlöslichen Kaliumtrijodoplyumbat(II) $KPbJ_3$ realisiert ist. Eine Cubanstruktur kann also im Bleidimethoxid $Pb(OCH_3)_2$ (analog im halogenhaltigen Bleimethoxid $\{ [Pb(OCH_3)_2]_3 \cdot PbX_2 \}_x$) nicht erwartet werden, da das Bleidimethoxid dann vier Liganden aufweisen würde, drei Liganden im Gerüst und ein Ligand zusätzlich an jedem Bleiatom.

In den letzten Jahren ist bei einigen Trimethylzinnverbindungen und analog beim Trimethylbleiacetat (Me_3SnF , $Me_3SnOOCCH_3$, Me_3SnClO_4 , $Me_3PbOOCCH_3$; siehe auch 2.3.2.4) eine Koordinationszahl 5 gefunden worden, die einer trigonal bipyramidalen Struktur der sp^3d -Elektronenkonfiguration entspricht (Abb.3).

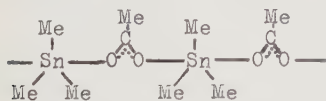
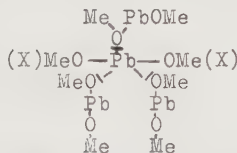


Abb.3



Dem Trimethylzinnacetat $(CH_3)_3SnOOCCH_3$ wäre eine Struktur des Bleidimethoxids oder halogenhaltigen Bleimethoxids in der abgebildeten Form kongruent. Die Unlöslichkeit, d.n. polymere Struktur würde über die an das $Pb(OCH_3)_2$ bzw. PbX_2 (siehe Abb.3) nicht koordinativ gebundenen Methoxogruppen der als Liganden fungierenden Bleidimethoxide bedingt. Diese

sp^3d -Elektronenkonfiguration ist aber nicht möglich, wenn man die Beteiligung des $6s$ -Elektronenpaares an der Bindungsbildung ausschließt. Einer Koordinationszahl 5 entspricht bei Ausschluß der s -Orbitale nach G.E. KIMBALL⁵³ eine p^3d^2 -Elektronenkonfiguration mit einer tetragonalen Pyramide.

Bei Annahme dieser Konfiguration müßten in jedem Bleiatom die p - und d -Orbitale aufgefüllt werden :

- a) von den Elektronen der kovalent gebundenen zwei Sauerstoffatome der Methoxygruppen,
- b) von drei Elektronenpaaren von Sauerstoffatomen, die an andere Bleiatome gebunden sind.

Nimmt man einen engeren Molekülverband von vier Bleiatomen an, so würden von den sechzehn zur koordinativen Bindung befähigten Elektronenpaaren der acht methoxy-Sauerstoffatome zwölf benötigt werden. Das bedeutet, daß sechs Methoxygruppen fester gebunden sind, zwei Methoxygruppen hingegen leicht gegen monovalente Atome oder Molekülgruppen z.B. Halogenide ausgetauscht werden könnten. Dies entspricht der gefundenen Zusammensetzung der halogensättigten Bleimethoxide $\{[Pb(OCH_3)_2]_3 \cdot PbX_2\}_x$. Ein analoges Ergebnis erhält man, wenn man der polymeren Struktur entsprechend, von einem Vielfachen von vier Bleiatomen ausgeht.

Aus den IR-Spektren des Bleidimethoxids $Pb(OCH_3)_2$ (2.2.4.3) kann einzig auf eine gewinkelte Form des $-O-Pb-O-$ Gerüstes geschlossen werden. Genügend Klarheit werden erst Röntgenstrahl- und Neutronenbeugungsaufnahmen schaffen.

Weitere Hinweise über die Struktur der Bleimethoxide werden Untersuchungen an Diorganozinn- und -bleimethoxiden, -oxiden oder -imiden $R_2Sn(OCH_3)_2$, R_2SnO bzw. R_2SnNR' bringen, da diese Verbindungen hinsichtlich der Besetzung der s, p und d -Orbitale in ähnlicher Relation zu Bleidimethoxid stehen wie das Diphenylaluminiumimid $(C_6H_5)_2AlNC_6H_5$ zum Thalliummethoxid $Tl(OCH_3)_3$.

2.2.5 Umsetzung von Bleidimethoxid mit Diboran

Erwärmt man eine Suspension von Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ in Diäthyläther mit überschüssigem Diboran (Versuch 23) langsam von -78 auf -30°C , so ist äußerlich eine Reaktion nicht zu bemerken. Die Suspension bleibt weiß. Nach Abziehen alles Flüchtigen im HV bleibt ein beim Aufwärmen auf Zimmertemperatur schwach bräunlich werdender Festkörper zurück, der beim Zersetzen mit Methanol dunkelgrau bis schwarz wird. Tabelle 4 faßt die Versuchsdaten zusammen.

Tabelle 4

Vers. nr.	mmol $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ eingesetzt	im Rückstand beim Zersetzen gefunden		B : H ₂	$\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$: B
		mmol H ₂	mmol B		
23a	2.163	0.641	0.249	1:2.57	1:0.115
23b	2.025	0.4605	0.133	1:3.46	1:0.066

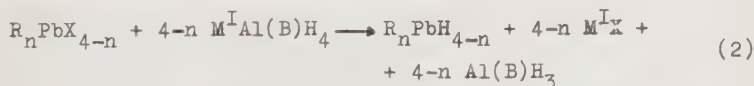
Läßt man analog Mischungen von Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ und Diboran in Tetrahydrofuran oder Dimethyldiglykoläther auftauen, so wird schon beim Schmelzen des Lösungsmittels (-78°C) die Reaktionssuspension schwarz (im Versuchsteil nicht beschrieben). Das Reaktionsverhalten bei Temperaturen unter -30°C entspricht nicht dem der Umsetzung von Diboran mit Zinndimethoxid $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ ⁸. Entsprechend den Annahmen in Abschnitt 2.2.2 und 2.2.3 kann sowohl ein farbloses, nicht lösliches Bleidiboranat $\text{Pb}(\text{BH}_4)_2$ bei -78°C oder ein braunes Bleidihydrid PbH_2 bei etwa -30°C gebildet worden sein.

Die sofortige Schwarzfärbung der Reaktionssuspension bei -78°C in Tetrahydrofuran oder Dimethyldiglykoläther als Reaktionsmedien deutet darauf hin, daß der Borananteil eines oberflächlich auf den Bleidimethoxidkörnern gebildeten Bleidiboranats $\text{Pb}(\text{BH}_4)_2$ mit den starken Lewis-Basen (THF, Diglyme) eine Säure-Base-Reaktion eingeht unter Freisetzung des Bleidihydrids PbH_2 in monomerer Form, das seinerseits sofort weiter in Blei und Wasserstoff zerfällt.

2.3. Darstellung von Alkylplumbanen R_nPbH_{4-n}

2.3.1 Allgemeines, Literaturübersicht

Bei den Versuchen, Plumban PbH_4 durch Dismutation von Alkylplumbanen nach $4 R_nPbH_{4-n} \rightarrow 4-n PbH_4 + n PbR_4$ zu erhalten, zeigte es sich, daß ein Weg, nach dem in befriedigender Weise die bei Zimmertemperatur instabilen Alkylplumbane dargestellt werden können, bis jetzt nicht bekannt ist. Die in der Literatur beschriebenen Alkylplumbane wurden durch Umsetzung von Alkylbleihalogenid R_nPbX_{4-n} mit Alkalialanat oder Alkaliboranat dargestellt.



So erhielt E. AMBERGER⁵ Trimethylplumban $(CH_3)_3PbH$ und Dimethylplumban $(CH_3)_2PbH_2$ durch Umsetzung der entsprechenden Alkylbleihalogenide mit Lithiumalanat in Diäthyläther bei -110 bis $-90^\circ C$. Die Hydridverbindungen wurden mit Argon aus der Reaktionssuspension ausgetrieben und anschließend durch fraktionierte Kondensation von Diäthyläther abgetrennt.

W.E. BECKER und S.E. COOK⁶ beschritten den gleichen Weg, konnten aber nur die Trialkylplumbane R_3PbH ($R = CH_3, C_2H_5$) abdestillieren; der Zerfall der entsprechenden Dialkylplumbane R_2PbH_2 erfolgte so schnell, daß eine Isolierung nicht möglich war.

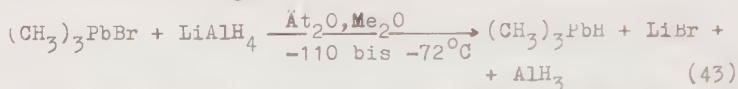
Durch Umsetzung von Trialkylbleichlorid R_3PbCl ($R = CH_3, C_2H_5$) mit Kaliumboranat in flüssigem Ammoniak konnten R. DUFFY, J. FEENEY und A.K. HOLLIDAY^{55,56} ebenfalls die entsprechenden Trialkylplumbane R_3PbH gewinnen.

Als nachteilig erwies sich bei diesen Darstellungen :

a) die Destillation oder Kondensation der Alkylplumbane, bei der speziell bei den englischen Autoren die temperaturempfindlichen Hydride mit warmen ($20^\circ C$) Apparaturteilen in Berührung kamen : eine teilweise Zersetzung unter Bleiabscheidung mußte deshalb in Kauf genommen werden;

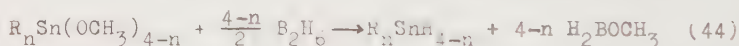
b) eine Nebenreaktion, bei der das gebildete Alkylplumban ($= R_3PbH$) durch nicht näher untersuchte katalytische

Einwirkung des Lithiumalanats LiAlH_4 , als AlH_3 oder Aluminiumtrichlorids AlCl_3 unter Bildung farbiger Verbindungen zersetzt wird.--- Ähnliche Beobachtungen wurden in den Versuchen 7 und 8 gemacht, in denen das für die Dismutation benötigte Trimethylplumban $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ aus Trimethylbleiacetat und Lithiumalanat dargestellt worden war.



Beim Auftauen zwischen -110 bis -75°C färbte sich die Reaktionssuspension zunächst gelb ($(\text{CH}_3)_3\text{PbAlH}_2$), teilweise erfolgte schon bei -85°C Schwarzfärbung infolge Bleischeidung. Nach Abziehen alles Flüchtigen wurden vor der vollständigen Schwarzfärbung im festen Reaktionsrückstand (LiBr , AlH_3 , AlCl_3 , LiAlH_4 , R_3PbZ) gelbe, orangegefärbte, weinrote oder braune Festkörper beobachtet.

Um diese Nachteile zu umgehen, mußte ein Weg gefunden werden, bei dem der Kontakt mit warmen (20°C) Apparaturteilen verhindert und der Einfluß von zersetzend einwirkenden Lewis-Säuren oder -Basen ausgeschaltet ist. Hierfür bot sich die schon bei den analogen Alkylstannanen $\text{R}_n\text{SnH}_{4-n}$ erfolgreich und mit guter Ausbeute verlaufende Umsetzung von Alkylzinnmethoxiden mit Diboran als aussichtsreiche Reaktion an ³¹.



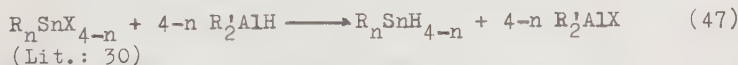
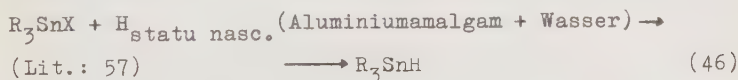
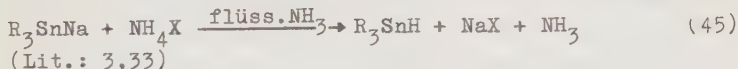
Bei dieser Reaktion ist es nicht nötig, das entstandene Alkylstannan $\text{R}_n\text{SnH}_{4-n}$ abzudestillieren. Nach Einwirken des Diborans bei -78°C auf das in Diäthyläther oder n-Pentan gelöste oder suspendierte Alkylzinnmethoxid $\text{R}_n\text{Sn}(\text{OCH}_3)_{4-n}$ wird im HV bei -120 bis -78°C alles Flüchtige abgezogen, einzig das Alkylstannan $\text{R}_n\text{SnH}_{4-n}$ bleibt zurück. Eventuelle Reste an Methoxoboranen $\text{H}_n\text{B}(\text{OCH}_3)_{3-n}$ werden durch Methanol zersetzt, in dem die Zinnverbindungen nicht löslich sind und von dem sie auch nicht zersetzt werden. Die Ausbeuten sind quantitativ.

Bei einer gleichlaufenden Darstellung von Alkylplumbanen $\text{R}_n\text{PbH}_{4-n}$ käme das entstehende Hydrid nicht mit warmen (20°C)

Apparaturteilen in Berührung, Boran bzw. die Methoxyborane $H_nB(OCH_3)_{3-n}$ sind schwächere Lewis-Basen als die analogen Aluminiumverbindungen.

Andere Darstellungswege (in Tabelle 5 zusammengefaßt), die bei Organostannanen R_nSnH_{4-n} erfolgreich angewendet worden sind, führten bei den analogen Bleiverbindungen zu negativen oder unbefriedigenden Resultaten.

Tabelle 5



In Analogie zu Gleichung 45 hatten schon L.S.FOSTER, W.M.DIX und I.J.GRUNTFEST⁵⁸ ohne Erfolg versucht, aus Natriumtriphenylplumbyl $NaPb(C_6H_5)_3$ und Ammoniumbromid NH_4Br in flüssigem Ammoniak Triphenylplumban $(C_6H_5)_3PbH$ darzustellen.

Eigene Versuche, die der allgemeinen Reaktionsgleichung 46 entsprachen (im Versuchsteil nicht wiedergegeben), führten bei Tri-n-propyl- und Tri-n-butylbleihalogeniden zu roten, in Wasser nicht löslichen Ölen, deren Zusammensetzung nicht weiter untersucht wurde.

Versuche, Trialkylplumbane R_3PbH nach Gleichung 47 zu erhalten, waren wenig aussichtsreich und der Weg entsprechend Gleichung 48 schied durch den Umstand aus, daß Plumban PbH_4 bis jetzt noch nicht in untersuchbaren Mengen gefaßt worden ist.

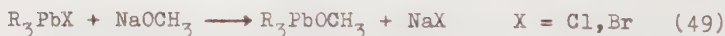
Wegen der zunehmenden Instabilität der Alkylplumbane

R_nPbH_{4-n} mit abnehmendem n wurden die weiteren Untersuchungen speziell auf die Trialkylplumbane R_3PbH beschränkt.

2.3.2 Darstellung und Eigenschaften von Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3

Im Gegensatz zu den bisher bekannten Trialkylzinnmethoxiden bzw. -alkoxiden R_3SnOR' und den mit diesen durchgeführten Reaktionen (siehe E.AMBERGER und M.R.KULA und die dort zusammengestellten Literaturzitate ⁵⁹) sind die Trialkylbleialkoxide R_3PbOR' in der Literatur fast gar nicht beschrieben worden. Yu.A.ALEKSANDROV, T.G.BRILKINA und V.A.SHUSHUNOV ⁶⁰ erhielten beim Versetzen von Bistriäthylplumbyloxid (Hexaäthylplumboxan) $[(C_2H_5)_3Pb]_2O$ mit Alkoholen neben Triäthylbleihydroxid $(C_2H_5)_3PbOH$ Triäthylbleialkoxid $(C_2H_5)_3PbOR$. Leider war die Originalliteratur nicht zugänglich; in den "Chemical Abstracts" wird allgemein berichtet, daß die Verbindungen instabil sind und auch bei Zimmertemperatur in abgeschmolzenen Ampullen unter Rotfärbung langsam sich zersetzen. Der Zersetzungsereich des in Form feuchter Kristalle erhaltenen Triäthylbleimethoxids $(C_2H_5)_3PbOCH_3$ liegt bei $60-70^\circ C$, das Triäthylbleiäthoxid $(C_2H_5)_3PbOC_2H_5$ raucht an der Luft und schmilzt bei $20^\circ C$. Für diese Verbindung geben H.GILMAN und R.K.ABBOTT ⁶¹ ohne weitere Angaben über Darstellungsweg etc. einen Schmp. von $16^\circ C$ an.

2.3.2.1 Umsetzung von Trialkylbleihalogenid R_3PbX mit Natriummethoxid $NaOCH_3$. Darstellung der Trialkylbleimethoxide R_3PbOCH_3 ; $R = CH_3, C_2H_5, nC_3H_7, nC_4H_9$



Zur Darstellung der Trialkylbleimethoxide R_3PbOCH_3 wurde in Methanol, Diäthyläther oder Tetrahydrofuran das Trialkylbleihalogenid R_3PbX mit überschüssigem Natriummethoxid bei Zimmertemperatur oder unter Rückflußkochen umgesetzt. (Versuche 24 bis 28). Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels --- bei Trimethylbleimethoxid $(CH_3)_3PbOCH_3$ wurde wegen seiner geringen Löslichkeit in Diäthyläther

Tabelle 6

Vers. Nr.	R_3PbOCH_3 R =	mMol $NaOCH_3$: mMol R_3PbX	Lösungs- mittel	Aus- beute	Sublima- tions- bereich im HV	Schmp.	Molekular- gewicht gef. ber.	Löslich- keit	Bemerkungen
24	CH_3	1.274:1	MeOH	70%	75-90°C langsam			gut lösl. in THF, $CHCl_3$; löslich in CCl_4 , Ben- zol, Dioxan, unlöslich in unpol. Lösm. pro L	Ausbeute nach zweimaliger Sublimation 1. Wert des MG für 0.052 Mol pro L, 2. Wert für 0.1144 Mol pro L
25	CH_3	2.806:1	$Ät_2O$	71.3%	70-100°C langsam	Zersetz. langsam ab 200°C, Schwarz- färbung ab 250°C	363.8 422.0	283.4	
26a	C_2H_5	11.37:1	$Ät_2O$	72.1%	50-60°C schnell	67-69°C	330.9	325.4	löslich in allen organisch. Solventien
26b	C_2H_5	9.784:1	$Ät_2O$	58.7%	45-80°C schnell	81-83°C			
26c	C_2H_5	8.95:1	THF	92.8%					
27	nC_3H_7	8.581:1	$Ät_2O$	69.7%	45-60°C schnell	51-53°C	379.4	367.5	- "- "-
27d	nC_3H_7	3.790:1	THF	81.3%	50-65°C schnell				
28	nC_4H_9	4.260:1	$Ät_2O$	91.2%	75-100°C relativ schnell	55-56°C	421.9	409.6	- "- "-

nicht filtriert, sondern nach Abziehen des Äthers das zurückbleibende Reaktionsgemisch erhitzt --- wurden die zurückbleibenden schwach gelblichen Kristalle oder das gelbbraun bis orange gefärbte Öl im HV sublimiert. Die weißen Sublimate sind analysenreine Trialkylbleimethoxide. Ihre Zusammensetzung konnte durch C,H-, Blei- und Sauerstoff-Bestimmung bestätigt werden. Eine Ausnahme macht das in Methanol dargestellte Trimethylbleimethoxid; siehe nächsten Absatz. Tabelle 6 faßt die Versuchsergebnisse zusammen.

Die Darstellung des Trimethylbleimethoxids $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ aus Trimethylbleibromid $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$ in Methanol (Versuch 24), in dem alle Reaktionsteilnehmer gut löslich sind, führte zu einem Reaktionsprodukt, das trotz dreimaliger Sublimation im HV nicht völlig bromidfrei erhalten werden konnte. Das bei der Reaktion entstehende Natriumbromid bildet in einer Rückreaktion das Trimethylbleibromid z.Teil wieder zurück. Es wurde daher in allen folgenden Versuchen (25 bis 28) Diäthyläther oder Tetrahydrofuran, in denen Natriumhalogenide nicht löslich sind, als Reaktionsmedien gewählt.

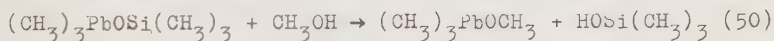
Trimethylbleimethoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ (Versuche 24, 25) weist deutliche Unterschiede gegenüber den anderen untersuchten Trialkylbleimethoxiden auf. Es ist im Gegensatz zu diesen wenig empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit, ohne Zersetzung in Stickstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur monatelang haltbar und nur in stark polaren Lösungsmitteln (Chloroform, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Methanol) gut löslich. Das wegen der Unlöslichkeit in Benzol nur ebullioskopisch (in Chloroform) bestimmte Molekulargewicht nimmt mit der Konzentration zu. Es wird deshalb sowohl in Lösung, wie in festem Zustand eine Assoziation über Sauerstoffbrücken angenommen (siehe Diskussion der IR-Spektren in Abschnitt 2.3.2.4).

Triäthylbleimethoxid $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbOCH}_3$, Tri-n-propylbleimethoxid $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbOCH}_3$ und Tri-n-butylbleimethoxid $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbOCH}_3$ sind in der Reihenfolge zunehmend hygroskopischer werdende Verbindungen. Sie sind in einer Stickstoffatmosphäre in reinem Zustand bei Zimmertemperatur meist ohne

Verfärbung haltbar und in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Das Molekulargewicht, in Benzol kryoskopisch bestimmt, zeigt auch bei Konzentrationszunahme keine deutlich erkennbare Assoziation. Triäthylbleimethoxid (C_2H_5)₃PbOCH₃ und Tri-n-propylbleimethoxid ($\text{n-C}_3\text{H}_7$)₃PbOCH₃ sind die im HV am leichtesten flüchtigen Trialkylbleimethoxide der untersuchten Reihe. Bemerkenswert sind die physiologischen Begleiterscheinungen des Tri-n-propylbleimethoxids : es reizt die Haut, die Schleimhäute der Nase und des Rachens.

2.3.2.2 Methanolyse von Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid ($(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$; Darstellung von Trimethylbleimethoxid ($(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$

Versetzt man das von M.SCHMIDT und H.SCHMIDBAUR⁶² erstmalig dargestellte Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid (Versuch 29) mit Methanol, so entsteht entsprechend der Polarisierung der Pb-O-Si-Bindung quantitativ Trimethylbleimethoxid und Trimethylsilanol.

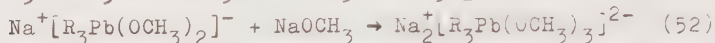
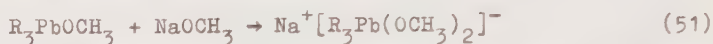


Die am Beispiel des Methanols durchgeführte Alkoholyse öffnet einen Weg, über die leicht destillativ zu reinigenden Trialkylplumbyltrimethylsilyloxide $\text{R}_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$ auch thermisch unbeständige Trialkylbleialkoxide $\text{R}_3\text{PbOR}'$ rein darzustellen.

2.3.2.3 Konduktometrische Titration von Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3 mit Natriummethoxid in Methanol

In 2.3.2.1 wurde zur Erklärung der abweichenden Eigenschaften des Trimethylbleimethoxids $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ in festem Zustand, wie in Lösung eine Assoziation über Blei-Sauerstoff-Blei-Brücken angenommen. Für die Untersuchung einer gegenüber den anderen Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3 abweichenden

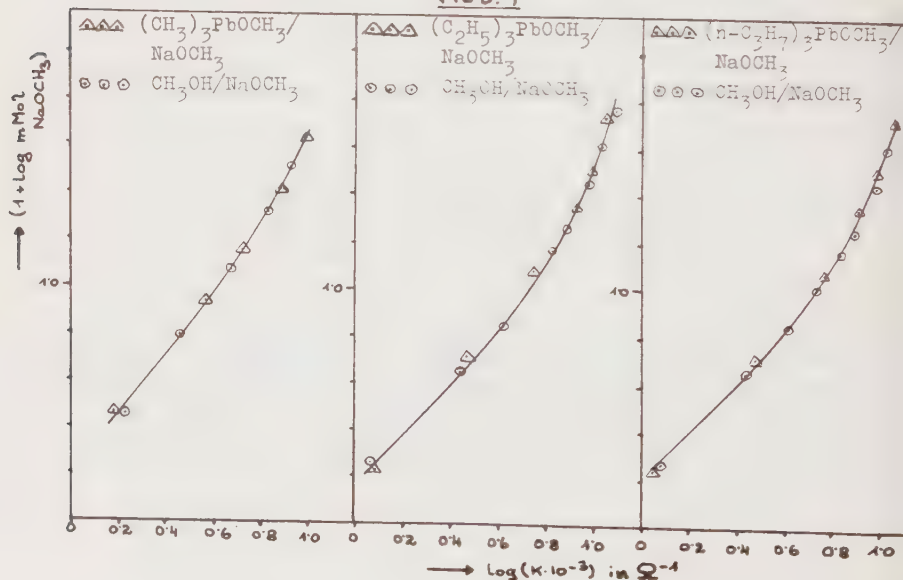
Komplexbildung am Trimethylbleimethoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ in Lösung wurde die konduktometrische Titration des Systems $\text{R}_3\text{PbOCH}_3/\text{NaOCH}_3$ in Methanol gewählt. Entsprechend den hypothetischen Gleichungen :



wurde die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Änderung der Zahl bzw. der Größe der leitenden Teilchen konduktometrisch verfolgt. Hierzu wurden unter Feuchtigkeitsausschluß abgemessene Volumina einer Natriummethoxidlösung bekannten Gehalts zu reinem Methanol und zu den methanolischen Lösungen der Trialkylbleimethoxide anteilweise zugegeben und die Änderung des elektrischen Widerstand verfolgt (Versuch 30).

Die Diagramme (Abb.4) zeigen bei keinem der untersuchten Trialkylbleimethoxide einen merklichen Unterschied der Leitfähigkeit gegenüber der Verdünnungsfunktion des Natriummethoxids in reinem Methanol. Konduktometrisch konnte eine anionische Komplexbildung in Methanol nicht nachgewiesen werden.

Abb.4



3.2.4 IR-Spektren der Trimethylbleiderivate $(\text{CH}_3)_3\text{PbZ}$
($Z = \text{OR}, \text{X}, \text{OSi}(\text{CH}_3)_3, \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2, \text{OOCCH}_3$)

Zur Erklärung der abweichenden Eigenschaften des Trimethylbleimethoxids $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ gegenüber den homologen Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3 , nämlich höher liegender Sersetzungs- und Sublimationspunkt, langsamer verlaufende Sublimation im HV, Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und das Fehlen des hygroskopischen Charakters, kann man eine Assoziation der Moleküle zu Ketten unter Ausbildung einer pentavalenten sp^3d -Konfiguration am Bleiatom annehmen, wie sie auch bei Trimethylzinnverbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SnZ}$ beobachtet wurde (H.KRIEGSMANN et al. ⁶⁵, $Z = \text{F}$; R.OKAWARA et al. ^{64,65}, $Z = \text{OOCR}, \text{ClO}_4$; H.C.CLARK et al. ⁶⁶, $Z = \text{ClO}_4$ und G.J.W. van der KERK et al. ⁶⁷, $Z = \text{Amide vom Typ des Imidazols}$).

Anfänglich war bei diesen Organozinnverbindungen aus spektroskopischen Daten ^{63,64} ein planares Trimethylzinnkation $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]^+$ postuliert worden (Fehlen der symmetrischen Valenzschwingung des SnC_3 -Gerüstes), die Diskussion später durchgeführter spektroskopischer Untersuchungen am Trimethylzinnperchlorat $(\text{CH}_3)_3\text{SnClO}_4$ ^{65,66} und speziell eine Röntgenstrukturaufnahme des Trimethylzinnfluorids $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$ durch H.C. CLARK et al. ⁶⁸ führten zum Nachweis der Nichtexistenz eines Kations und Annahme einer kettenförmigen Struktur mit kovalentem Bindungsanteil der Sn-Z-Bindung in der Sn-Z-Sn-Brücke (Abb.5).

Diese Struktur wird für die unterschiedlichen Eigenschaften dieser Verbindungen gegenüber anderen Derivaten der Trialkylzinnverbindungen : z.B. hoher Schmelzpunkt des $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$, Resistenz gegenüber Hydrolyse bei Trimethylzinnimidazolid, thermische Beständigkeit von Trimethylzinnazid $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}_3$ etc. verantwortlich gemacht.

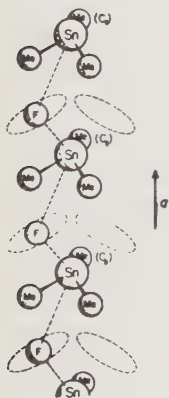


Abb.5

Bei analogen Bleiverbindungen liegt bis jetzt nur eine Untersuchung von Trimethylbleiacetat vor. R. OHSADA und M. KATO postulieren wegen des Fehlens von ν_{PbC} eine planare Form der als Kation diskutierten Trimethylbleigruppe. Es ist naheliegend, auch in anderen Trimethylbleiverbindungen, speziell im Trimethylbleimethoxid ($(\text{CH}_3)_3\text{PbOC}_2\text{H}_5$) oder im Trimethylbleifluorid ($(\text{CH}_3)_3\text{PbF}$) planare PbO_2 -Gerüste anzunehmen. Es wurden daher von den genannten Verbindungen, sowie vom analogen Chlorid, Bromid, Äthoxid, Trimethylsilyloxid und Bistrimethylsilylamid IR-Spektren aufgenommen (Spektren 4 - 10). Tabelle 7 bis 9 fassen die Bandenwerte im Bereich von 2 bis 23 μ zusammen. Zum Vergleich sind die Banden des Tetramethylplumbeins ($(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$) nach L.R. DILLI-COTT und M.C. TOBIN⁷⁰ mit angegeben.

In den Trimethylbleialkoxiden $(\text{CH}_3)_3\text{PbOK}$ ($\text{K} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) und Trimethylbleihalogeniden $(\text{CH}_3)_3\text{PbX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) sind im vermessenen Wellenbereich die Valenzschwingungen der CH_3 -Gruppe ν_{CH_3} und des PbC_3 -Gerüsts ν_{PbC_3} , die Schwingungen der COPb -Gruppe, weiters die Deformations- und Schaukelerschwingung δ_{CH_3} der CH_3 -Gruppe zu erwarten. Die Deformationsschwingungen δ_{COPb} bzw. δ_{PbC_3} , ebenso die Valenzschwingungen der Blei-Halogenidbindung liegen oberhalb 23 μ . Im Trimethylbleimethoxid ($(\text{CH}_3)_3\text{PbOC}_2\text{H}_5$) werden zusätzlich die Banden der Äthylgruppe zu finden sein.

Die Banden zwischen 2900 und 3050 cm^{-1} sind eindeutig den Valenzschwingungen der CH_2 -Gruppe am Bleiatom zuzuordnen. Entsprechend dem $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ist die bei höheren Wellenzahlen liegende Bande als $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$, die bei niedrigeren als $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ anzusehen. Auffallend ist die geringe Bandenintensität bei den Halogeniden. Nur $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2(-\text{Cl})$ und $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2(-\text{Cl})$ der Methylgruppe im CH_3O -Molekulteil finden wir hinsichtlich Bandenlage und Intensität dem Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ völlig analog Banden bei 2845 bzw. 2782 cm^{-1} ($\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$: $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$: 2851 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$: 2788 cm^{-1}). Die sehr schwache bis schwache breite Bandengruppe zwischen 1397 und 1464 cm^{-1} wird als asymmetrische Deformationsschwingung $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$ der Methylgruppen am Bleiatom von uns angesehen; die im Trimethylbleimethoxid

mit mittlerer Intensität auftretenden zwei Banden bei 1441 und 1397 cm^{-1} werden den auch bei Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ in dieser Bandenlage ($1429\text{--}1437\text{ cm}^{-1}$) gefundenen Deformationsschwingungen $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(-\text{O})$ und $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{O})$ der an den Sauerstoff gebundenen Methylgruppe zugeordnet. Die symmetrische Deformationsschwingung $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(-\text{Pb})$ der an das Bleiatom gebundenen Methylgruppen findet man als schwache bis mittlere Bandengruppe zwischen 1143 und 1160 cm^{-1} entsprechend der Lage im $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$. In den Halogeniden ist sie in zwei Banden aufgespalten. Bei der Zuordnung der Valenz- und Deformationsschwingungen war auch die Beobachtung leitend, daß $\nu_{\text{as,s}}\text{CH}_3$ und $\delta_{\text{as,s}}\text{CH}_3$ der Methylgruppen am Blei schwache bis höchstens mittlere Intensität, die analogen Schwingungen der Methylgruppen am Sauerstoff mittlere bis starke Intensität aufweisen. Zu den stärksten Banden der Spektren gehören die Schaukelschwingungen der Methylgruppen $\varrho\text{CH}_3(-\text{Pb})$ am Blei-atom, die als breite Banden zwischen 770 bis 795 cm^{-1} auftreten. Die Schaukelschwingung der CH_3 -Gruppe am Sauerstoff $\varrho\text{CH}_3(-\text{O})$, die im Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ bei 1145 bis 1165 cm^{-1} angedeutet ist, ist im Spektrum des Trimethylbleimethoxids $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ nicht zu finden. Die Banden der Äthylgruppe im Trimethylbleiäthoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOC}_2\text{H}_5$ sind in Tabelle 7 charakterisiert.

In den Alkoxiden $(\text{CH}_3)_3\text{PbOR}$ findet man bei 1041 bzw. 1042 cm^{-1} eine starke Bande, die in den Halogeniden fehlt. Vergleicht man die Lage dieser Bande mit den beiden im Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ auftretenden Banden bei 1031 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CO}$) und 1050 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CO}$), so wäre eine analoge Zuordnung als CO-Valenzschwingung folgerichtig. In ihrer Diskussion der Spektren von Methylsilylmethoxiden $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_{4-n}$ erwarten R. FORNERIS und E. FUNCK⁷¹ für jede Methoxygruppe eine CO-Valenzschwingung, die unter Umständen stark mit der Schwingung der SiO-Bindung gekoppelt ist. Mehrere Methoxygruppen im gleichen Molekül bewirken größere Breite und Intensität der Banden. Sie fanden für νCO in den Methylsilylmethoxiden $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_{4-n}$ lagekonstante Banden bei 1100 cm^{-1} . Die daraus gefolgerte geringe Kopplung der CO-Valenzschwingung mit den übrigen Gerüstschwingungen soll

auch aus Modellrechnungen von K. IGUCHI (siehe R. FORNERIS und E. FUNCK ⁷¹) folgen. Die SiO-Valenzschwingung wurde bei 719 cm^{-1} gefunden. Dieser Zuordnungsweise steht eine von H. KRIEGSMANN ⁷² gegenüber. Im Bistrimethylsilyloxid $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ oder im Bistrimethylsilylamin $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ ist wegen der Rückkoordination der Elektronenpaare am Sauerstoff bzw. Stickstoff mit den leeren d-Orbitalen beider Siliciumatome eine Kopplung der Schwingungen der SiO- bzw. SiN-Bindungen zu erwarten. H. KRIEGSMANN betrachtet deshalb die Si-Z-Si-Gruppe als Schwingungseinheit (ebenso H. SCHMIDBAUR et al. ⁷⁵ in den von ihm untersuchten Heteroorganosilyloxiden $\text{R}_3\text{SiCM}^{\text{IV}}\text{R}_3$). Die in den Spektren der genannten Verbindungen bei 1055 bzw. 934 cm^{-1} auftretenden sehr starken Banden werden als die asymmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{as}}\text{SiZSi}$, die schwächeren Banden bei 522 bzw. 566 cm^{-1} als die symmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{s}}\text{SiZSi}$ angesehen. --- Da in Trimethylbleialkoxiden $(\text{CH}_3)_3\text{PbOR}$ eine Kopplung der kleinen, besetzten p-Orbitale des Sauerstoffatoms mit den diffus ausgedehnten, leeren d-Orbitalen am Bleiatom aus räumlichen Gründen nicht erwartet wird, wird entsprechend R. FORNERIS und E. FUNCK ⁷¹ die bei $1041\text{--}2\text{ cm}^{-1}$ auftretende starke Bande der CO-Valenzschwingung zugeordnet.

Die PbC_3 -Valenzschwingungen werden zwischen 400 und 500 cm^{-1} zu erwarten sein. Im $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ wurde ν_{PbC_4} bei 478 cm^{-1} gefunden. Da nach Angaben von H. KRIEGSMANN et al. ^{72,73} die Bande der asymmetrischen Schwingung von $\text{M}^{\text{IV}}\text{C}_3$ -Gerüsten ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Sn}$) bei höheren Wellenzahlen als die der entsprechenden symmetrischen Schwingung und mit größerer Intensität auftritt, wird in den Trimethylbleialkoxiden $(\text{CH}_3)_3\text{PbOR}$ die starke Bande bei 487 cm^{-1} als $\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$ gedeutet. Bei den Halogeniden $(\text{CH}_3)_3\text{PbX}$ finden wir $\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$ als starke, scharfe Bande bei 501 cm^{-1} ($\text{X}=\text{F}$), 491 cm^{-1} ($\text{X}=\text{Cl}$) und 492 cm^{-1} ($\text{X}=\text{Br}$) und $\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$ als sehr schwache, nur als Schulter angedeutete Bande bei 470 cm^{-1} ($\text{X}=\text{F}$) und 465 cm^{-1} ($\text{X}=\text{Br}$). Beim Chlorid ist die Bande nicht deutlich zu sehen. --- Im Trimethylbleimethoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ ist eine auch nur als schwache Schulter angedeutete Bande, die $\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$ zuzuordnen wäre, nicht zu finden, im Trimethylbleiäthoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOC}_2\text{H}_5$ könnte die zwischen 448 bis 452 cm^{-1} auftretende sehr starke Bande als $\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$ angesehen werden. Um die Zuordnung von $\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$ und

$\nu_{\text{S}}\text{PbC}_3$ zu ergänzen, wurden die Spektren von Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$ und Trimethylplumbylbistrimethylsilylamid $(\text{CH}_3)_3\text{PbN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ aufgenommen. Die Deutung der Banden erfolgte beim bis jetzt in der Literatur noch nicht beschriebenen Silylamidderivat durch Vergleich mit dem Spektrum des Tris-trimethylsilylamids $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$ ⁷⁴, beim Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$ entspricht sie im Bereich von 3 bis 15 μ den kürzlich von H.SCHMIDBAUR und H.HUSSEK ⁷⁵ veröffentlichten Werten. Im Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$ finden wir $\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$ bei 487 cm^{-1} , im entsprechenden Silylamidderivat bei 476 cm^{-1} , die zugehörigen asymmetrischen Valenzschwingungen $\nu_{\text{S}}\text{PbC}_3$ jedoch ebenfalls nur als schwache Schultern bei 464 bzw. 462 cm^{-1} . Daß in diesen Trimethylbleiderivaten, in denen auf Grund der chemischen und physikalischen Eigenschaften sicher keine planare PbC_3 -Gruppen angenommen werden können, nur schwache Banden für $\nu_{\text{S}}\text{PbC}_3$ gefunden werden, ist nicht ungewöhnlich; so findet H.KRIEGSMANN ⁷⁶ im Spektrum des gasförmigen pyramidal aufgebauten Trimethylsilylfluorids $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ $\nu_{\text{S}}\text{SiC}_3$ nur als sehr schwache Bande. H.KRIEGSMANN et al. ⁶³ weisen deshalb darauf hin, daß das Fehlen von $\nu_{\text{S}}\text{M}^{\text{IV}}\text{C}_3$ nicht eindeutig eine planare Konfiguration der $\text{M}^{\text{IV}}\text{C}_3$ -Gruppe beweist.--- Im Trimethylbleiäthoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOC}_2\text{H}_5$ wird deshalb die nur schwach bei 463 cm^{-1} auftretende Schulter als $\nu_{\text{S}}\text{PbC}_3$ gedeutet, die starke Bande um 450 cm^{-1} ν_{PbO} zugeschrieben (siehe unten).

Im Trimethylbleiacetat $(\text{CH}_3)_3\text{PbOOCCH}_3$, dessen Werte im CsBr -Bereich mit denen von R.OKAWARA et al. ⁶⁹ angegebenen sehr gut übereinstimmen (das Spektrum von 3 bis 15 μ wurde nicht aufgenommen), finden wir zusätzlich bei 469-472 cm^{-1} eine Schulter, die wir als $\nu_{\text{S}}\text{PbC}_3$ ansehen. Diese und die oben angegebenen Beobachtungen und Bemerkungen über die Intensität von $\nu_{\text{S}}\text{PbC}_3$ stellen deshalb den von R.OKAWARA et al. ⁶⁹ gezogenen Schluß einer planaren PbC_3 -Gruppe im Trimethylbleiacetat in Frage.

Tabelle 7

Frequenz- zuordnung	$(\text{CH}_3)_3\text{PbF}$			$(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$			$(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$		
	μ	cm^{-1}	I	μ	cm^{-1}	I	μ	cm^{-1}	I
$\nu_{\text{asCH}_3(-\text{Pb})}$	3.31	3021	s	3.30	3030	s	3.27	3034	s
$\nu_{\text{sCH}_3(-\text{Pb})}$	3.41	2933	s	3.41	2933	s	3.31	2935	s
	4.37	2288	s	4.31	2288	s	4.33	2310	s
	6.08	1645	ss	6.10	1633	s	6.07	1647	s
	6.15	1626	s	6.21	1610	s	6.19	1616	s
$\delta_{\text{asCH}_3(-\text{Pb})}$	6.83	1464	ss				6.84	1462	ss
	7.13	1403	s, br	7.16	1397	s	7.15	1399	s, br
	8.44	1185	s						
	8.53	1172	s				8.56	1168	s, sch
$\delta_{\text{sCH}_3(-\text{Pb})}$	8.62	1160	s, Sch	8.64	1152	m-s	8.65 ⁺	1153	m
	8.71	1148	s	8.75	1143	m-s	8.70 ⁺	1141	m
	9.11	1098	s, br						
δ_{CH_3}	12.60	794	st, br	12.75	794	m-	12.60	794	
				12.78	793	st, br	12.80	781	st
							12.90	775	
	15.38	650	m-st						
	17.91	558	ss						
ν_{asPbC_3}	19.98	501	st, sch	20.18	498	Sch	20.33	492	st,
						st			
ν_{sPbC_3}	21.30	470	Sch ss	20.38	491	st			
							21.53	465	Sch s

Zeichenerklärung : I : Intensität; st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, sch = scharf, Sch = schulter.

⁺Doppelbande

Tabelle 8

Frequenz- zuordnung	$(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$			$(\text{CH}_3)_3\text{PbOC}_2\text{H}_5$			$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$	
	μ	cm^{-1}	I	μ	cm^{-1}	I	cm^{-1}	I
$\nu_{\text{asCH}_3}(-\text{Pb})$	3.32	3012	s-m	3.31	3021	s-m	3000	st
$\nu_{\text{sCH}_3}(-\text{Pb})$	3.425	2920	m	3.41	2933	s-m	2920	st
$\nu_{\text{asCH}_3}(-\text{O})$	3.515	2845	m	3.55	2817	s-m		
$\nu_{\text{sCH}_3}(-\text{O})$	3.595	2782	m-st					
				3.71	2695	ss		
	4.38	2283	s-m	4.38	2283	s		
	4.825	2073	s-m	4.70	2128	ss		
				5.24	1908	ss		
	6.21	1610	s	6.23	1605	s		
				6.77	1477	s		
$\delta_{\text{asCH}_3}(-\text{Pb})$	6.85	1460	ss, Sch	6.97	1435	s-m		
$\delta_{\text{as}, \text{sCH}_3}(-\text{O})$	6.94	1441	m				1448	st
	7.16	1397	m, br	7.13- 7.19	1403- 1391	ss		
δ_{CH_2}				7.30	1370	m		
				7.41	1350	Sch		
$\delta_{\text{sCH}_3}(-\text{Pb})$	8.73	1146	s	7.83	1277	s		
$\nu_{\text{C-C}}$				8.70	1149	m	1148	st
ν_{CO}	9.605	1041	sst	9.17	1091	st		
$\nu_{\text{C-C}}$				9.60	1042	st		
$\delta_{\text{CH}_3}(-\text{Pb})$	12.94- 12.98 13.50	773-st, 770 br 741 Sch		11.39	878	m-st		
ν_{asPbC_3}	20.18 20.55	496 Sch 487 st		12.92	774	st, br		
ν_{sPbC_3}				20.18 20.55	496 Sch 487 st		478	sst
ν_{PbO}				21.60	463	Sch, s		
				22.14- 22.34	452-sst, 448 br			

Zeichenerklärung : I : Intensität; st = stark, m = mittel,
s = schwach, ss = sehr schwach, sst = sehr stark, br = breit
sch = scharf, Sch = Schulter.

Tabelle 9

Frequenz- zuordnung	$\text{Me}_3\text{PbOSiMe}_3$ μ cm^{-1} I	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ cm^{-1} I	Frequenz- zuordnung	$\text{Me}_3\text{PbN}[\text{SiMe}_3]_2$ μ cm^{-1} I	$(\text{Me}_3\text{Si})_4$ cm^{-1} I
$\nu_{\text{asCH}_3}(-\text{Pb})$	3.30 3030 m-st Sch		$\nu_{\text{asCH}_3}(-\text{Pb})$	3.33 3003 Sch	
$\nu_{\text{sCH}_3}(-\text{Pb})$	3.37 2967 st	2959 st	$\nu_{\text{sCH}_3}(-\text{Pb})$	3.38 2959 st	2957 m
$\nu_{\text{asCH}_3}(-\text{Si})$	3.42 2924 st	2899 m	$\nu_{\text{asCH}_3}(-\text{Si})$	3.43 2916 Sch	2898 s
$\nu_{\text{sCH}_3}(-\text{Si})$			$\nu_{\text{sCH}_3}(-\text{Si})$		
	4.35 2299 m			4.36 2294 s	
	4.80 2083 ss				
	5.24 1908 s			5.23 1912 ss	
	5.40 1852 s			5.40 1852 ss	
	6.08 1645 s-m			6.01 1664 ss	
	6.20 1613 s-m			6.20 1613 s	
	6.74 1484 Sch				
$\delta_{\text{s,asCH}_3}(\text{Pb})$	6.98 1433 m-st		$\delta_{\text{s,asCH}_3}(\text{Pb})$	7.00 1429 s-m	
$\delta_{\text{asCH}_3}(-\text{Si})$	7.16 1397 m-st	1441 s 1410 m 1401 s 1252 st	$\delta_{\text{asCH}_3}(-\text{Si})$	7.15 1399 m	1430 s 1405 ss
$\delta_{\text{sCH}_3}(-\text{Si})$	7.77 1287 m 7.98 1253 Sch 8.06 1241 st 8.54 1171 m		$\delta_{\text{sCH}_3}(-\text{Si})$	7.80 1282 s-m Sch 7.97 1255 st 8.04 1244 st 8.47 1181 m	1292 ss 1264 st 1249 st
$\delta_{\text{sCH}_3}(-\text{Pb})$	8.65 1156 m-st		$\delta_{\text{sCH}_3}(-\text{Pb})$	8.67 1153 s-m	
ν_{asSiOPb}	10.40 962 st		ν_{asSiNPb}	10.28 973 st, br	
ν_{asSiOSi}	10.50 -952 sbr	1055 sst	ν_{asSiNSi}	10.71 934 m	916 sst
	11.05 905 Sch				
$\nu_{\text{CH}_3}(-\text{Si})$	12.00 833 st,	843 st	$\nu_{\text{CH}_3}(-\text{Si})$	11.44 874 st	844 st
$\nu_{\text{CH}_3}(-\text{Pb})$	12.10 -827 br	823 m	$\nu_{\text{CH}_3}(-\text{Pb})$	12.00 833 st, br	820 m
	12.80 781 st,			12.17 822 Sch	
	br			13.00 769 st, br	
	13.44 744 st	756 m		13.26 754 Sch, s	753 m
				14.33 698 m-st br	
ν_{asSiC_3}	14.86 673 st	688 m	ν_{asSiC_3}	14.94 669 st, br	675 m
	14.90 -671				
ν_{sSiC_3}	16.12 620 s-m	620 m	ν_{sSiC_3}	16.11 621 m-st	620 m
	16.61 602 ss				
	17.11 585 s			17.12 584 s	
ν_{sSiOSi}	18.55 539 s-m,	522 s		18.18 550 s	
	19.00 -526 br			18.38 -544 s	
ν_{asPbC_3}	20.54 487 st		ν_{asPbC_3}	20.99 476 st	
ν_{sPbC_3}	21.54 464 Sch		ν_{sPbC_3}	21.63 462 Sch	
ν_{sSiOPb}	23.51 425 m-st, br		$\nu_{\text{sSiNPb}}?$	28.65 349 m-st, 28.75 348 br	430 ss .

Zeichenerklärung : I : Intensität; st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, sst = sehr stark, br = breit, sch = scharf, Sch = Schuler.

In den Trimethylsilylderivaten $(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PbN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ konnte $\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$ starken Banden bei 487 bzw. 476 cm^{-1} und $\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$ nur als Schulter erkennbaren Banden bei 464 bzw. 462 cm^{-1} zugeordnet werden. $\nu_{\text{as}}\text{SiOPb}$ finden wir in einer starken Bande zwischen 952-962 cm^{-1} (H.SCHMIDBAUR et al. ⁷⁵ bei 960 cm^{-1}), $\nu_{\text{s}}\text{SiOPb}$ ordnen wir versuchsweise der breiten Bande bei 425 cm^{-1} zu. -- O.SCHERER und M.SCHMIDT ⁷⁹ bzw. H.KRIEGSMANN ⁷² finden $\nu_{\text{as}}\text{M}^{\text{IV}}\text{NSi}$ in Bistrimethylsilylamiden der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{M}^{\text{IV}}\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ mit $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$ bei 916 cm^{-1} (SiNSi), 931 cm^{-1} (SiGe) und 950 cm^{-1} (SiNSn). In logischer Reihenfolge kann die starke, breite Bande bei 973 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{SiNPb}$ zugeordnet werden. Die zwischen 348 und 349 cm^{-1} mittelstark und breit erscheinende Bande wird versuchsweise als $\nu_{\text{s}}\text{SiNPb}$ angesehen.

Die Lage der PbO-Valenzschwingung als Indiz für eine Assoziation der Trimethylbleialkoxide $(\text{CH}_3)_3\text{PbOR}$

Die Lage der PbO-Valenzschwingung ν_{PbO} ist für einen kettenförmigen Aufbau oder eine Assoziation der Trimethylbleialkoxide $(\text{CH}_3)_3\text{PbOR}$ ein besseres Indiz als eine nur schwach oder gar nicht auftretende symmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{s}}\text{PbC}_3$. Da die Kraftkonstante der Bindungsstärke und dem Bindungsabstand proportional ist, wird ν_{PbO} bei normaler PbO-Einfachbindung bei höheren Wellenzahlen, bei Anwesenheit von Pb-O-Pb-Brücken mit vergrößertem PbO-Abstand bei niedrigeren Wellenzahlen gefunden werden.

Für ein nicht assoziiertes Trimethylbleihydroxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOH}$ läßt sich ν_{PbO} mit Hilfe des 2-Massenmodells angenähert berechnen, wenn man die Hydroxygruppe als die eine und das Bleiatom (wegen der großen Masse des Bleiatoms ist der Einfluß der Methylgruppen vernachlässigbar) als die zweite Masseneinheit betrachtet. Nach G.HERZBERG ⁵⁰ ist

$$\nu_{\text{PbO}} = \frac{k_{\text{PbO}} \cdot (\mu_1 + \mu_2)}{5.889 \cdot 10^{-2}} = 543 \text{ cm}^{-1}, \text{ für } k_{\text{PbO}} = 2.73 \cdot 10^5 \frac{\text{mdyn}}{\text{\AA}}$$

$\mu_1 = 0.0048 = 1/207.2$ und $\mu_2 = 0.0588 = 1/17$. k_{PbO} , die Valenzkraftkonstante der PbO-Bindung, läßt sich nach der

von H. SIEBERT ⁷⁷ vorgeschlagenen "Produktregel" berechnen :

$$k_{xy} = \frac{7.2 \cdot Z_x \cdot Z_y}{n_x^3 \cdot n_y^3} \text{ mdyn/\AA}$$

(Z = Ordnungszahl von x bzw. y, n = Hauptquantenzahl der Valenzelektronen von x bzw. y).

Für ein nicht assoziiertes Trimethylzinnhydroxid $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ wird analog mit $\nu_{\text{SnO}} = 2.88 \cdot 10^5 \text{ mdyn/\AA}$ $\nu_{\text{SnO}} = 573 \text{ cm}^{-1}$ berechnet. H. KRIEGSMANN et al. ⁷³ finden ν_{SnO} von $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ in einproz. Tetrachlorkohlenstofflösung bei 576 cm^{-1} . Die Übereinstimmung ist gut, die entsprechende Berechnung für $(\text{CH}_3)_3\text{PbOH}$ gerechtfertigt. Im dimeren Trichlorzinnmethoxid $[\text{Cl}_3\text{SnOCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_2$ findet H. KRIEGSMANN ν_{SnO} bei 536 cm^{-1} als starke Bande. Die allgemein in dimeren SnO-Verbindungen gefundene Dehnung der SnO-Bindung wird im Trichlorzinnmethoxid durch die Positivierung des Zinns im SnCl_3 -Molekülteil wieder aufgehoben. Man kann daher in nicht assoziierten Trialkylzinnmethoxiden R_3SnOCH_3 ν_{SnO} im gleichen Wellenbereich, d.h. bei 540 cm^{-1} erwarten. Analog wird in nicht assoziierten Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3 ν_{PbO} um etwa 40 cm^{-1} gegenüber ν_{PbO} im $(\text{CH}_3)_3\text{PbOH}$ nach niederen Wellenzahlen verschoben sein, d.h. bei 500 cm^{-1} gefunden werden. In den Spektren der Trimethylbleialkoxide $(\text{CH}_3)_3\text{PbOR}$ findet man bei 487 cm^{-1} eine starke Bande, die aber eindeutig $\nu_{\text{as PbC}_3}$ zugeordnet wurde. Die geringe Intensität und die gleiche Lage, sowohl im Trimethylbleimethoxid, wie im -äthoxid, der bei 496 cm^{-1} als Schulter erscheinenden Bande rechtfertigt eine Deutung als ν_{PbO} ebenfalls nicht.

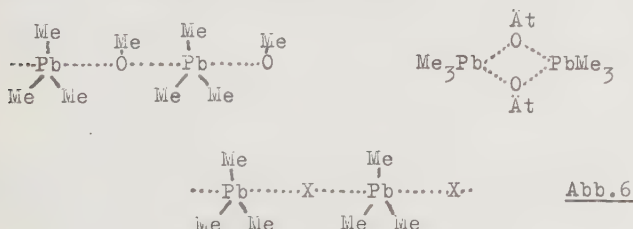
Vergleicht man die Spektren von Trimethylzinnverbindungen, die als Koordinationspolymere angesehen werden, so findet man entweder keine als ν_{SnO} gedeutete Bande oder im Fall der polymeren alkylierten Zinn-Sauerstoff-Komplexe, wie $[(\text{CH}_3)_3\text{SnOH} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SnBr} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ nach H. KRIEGSMANN und H. HOFFMANN ⁷⁸ ν_{SnO} bei 480 cm^{-1} als sehr starke Bande, also bei um etwa 100 Wellenzahlen niedrigeren Werten als im nicht assoziierten Trimethylzinnhydroxid $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$.

Sind daher die Trimethylbleialkoxide assoziiert oder kettenförmig als Koordinationspolymere aufgebaut, so wird die

Valenzschwingung ν_{PbO} als starke Bande unterhalb 450 cm^{-1} zu suchen sein. Da das Spektrum ab etwa 400 cm^{-1} bei der verwendeten Optik des Spectrometers nicht mehr brauchbar aufgelöst wird, kann man annehmen, daß ν_{PbO} im $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ unterhalb 400 cm^{-1} liegt, ν_{PbO} im $(\text{CH}_3)_3\text{PbOC}_2\text{H}_5$ der starken Bande bei 450 cm^{-1} zugeordnet werden kann. Die bei 496 cm^{-1} als Schulter erscheinende Bande wird auf eine Aufspaltung von $\nu_{\text{as}} \text{PbC}_3$ zurückgeführt. Eine analoge Aufspaltung von $\nu_{\text{as}} \text{MC}_3$ (M = Sn) finden auch H.KRIEGSMANN et al.⁷⁸ in den oben erwähnten alkylierten Zinn-Sauerstoffkomplexen.

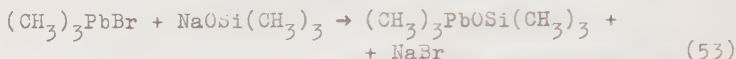
Die Diskussion der Spektren ergibt, daß Trimethylbleimethoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ und Trimethylbleiäthoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOC}_2\text{H}_5$ über Pb-O-Pb-Brücken miteinander assoziiert sind (vorge-schlagene Strukturen Abb.6). Der sterische Einfluß der Äthylgruppe am Sauerstoff verringert die damit verbundene Verschiebung von ν_{PbO} nach niederen Wellenzahlen, verhindert aber nicht den Aufbau der Pb-O-Pb-Brücken. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Trimethylbleiäthoxids bestätigen diese Annahme; es hat einen relativ zum Triäthylbleimethoxid $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbOCH}_3$ höher liegenden Schmelzpunkt und Sublimationsbereich im HV (118°C bzw. $90-100^\circ\text{C}$), ist nicht hygroskopisch und unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln. Es ähnelt daher mehr dem Trimethylbleimethoxid in seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften (siehe auch Tabelle 6, Seite 45).

Die hohen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Trimethylbleihalogenide $(\text{CH}_3)_3\text{PbX}$ -- X = F : 305°C , X = Cl : 190°C , X = Br : 133°C ⁹² --, die Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und die Ähnlichkeit der Spektren mit denen der Trimethylzinthalogenide $(\text{CH}_3)_3\text{SnX}$ ⁶³ machen eine Assoziation oder eine Kettenstruktur mit Pb-X-Pb-Brücken (Abb. 6) in festem Zustand sehr wahrscheinlich.

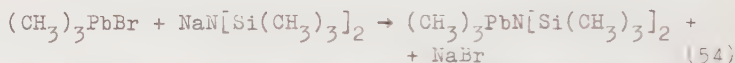


Darstellung von Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid, Trimethylplumbylbistrimethylsilylamid und Trimethylbleiäthoxid und Versuch einer Darstellung von Trimethylbleidiäthylamid (Versuche 31 bis 35).

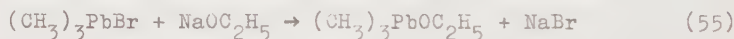
Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid $(CH_3)_3PbOSi(CH_3)_3$ entstand bei der Umsetzung von sublimierten Natriumtrimethylsilyloxid mit Trimethylbleibromid als farbloses, leicht hydrolysierendes Öl. Sdp.: $73^\circ C/10$ mm.



Trimethylplumbylbistrimethylsilylamid $(CH_3)_3PbN[Si(CH_3)_3]_2$ wurde bei der Reaktion von Natriumbistrimethylsilylamid mit Trimethylbleibromid als farbloses, bei $60^\circ C/15$ mm destillierendes Öl erhalten. Es ist außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich; so wird es schon von der Wasserhaut auf der Glasoberfläche unter Ausscheidung eines weissen Festkörpers zersetzt.

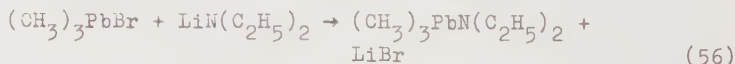


Trimethylbleiäthoxid $(CH_3)_3PbOC_2H_5$ entstand analog den Methoxiden bei der Umsetzung von Trimethylbleibromid mit Natriumäthoxid in Diäthyläther.



Es sublimiert langsam im HV zwischen 90 bis $100^\circ C$. Schmp.: $118^\circ C$. Die Verbindung löst sich gut in stark polaren Lösungsmitteln, erst nach Erwärmen vollständig in wenig polaren Lösungsmitteln, wie Dioxan, Benzol oder Diäthyläther und ist in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich.

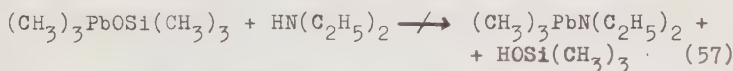
Orientierende Versuche, Trialkylbleidialkylamide $R_3PbNR'_2$ darzustellen, blieben ohne Erfolg. Zwar sublimierte im HV ein analog den Trialkylbleialkoxiden R_3PbOR' nach



dargestelltes Trimethylbleidiäthylamid als farblose Verbindung ab, jedoch zersetzte sich die noch zum größten Teil im Reaktionskolben sich befindende Substanz bei einer Badtempe-

ratur von 110°C unter Schwarzfärbung. Das anfänglich weiße Sublimat färbte sich im mit Stickstoff bespülten Sublimationsrohr innerhalb eines Tages gelb.

Während die Alkoholyse von Trimethylbleitrimethylsilyloxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$ zum Trimethylbleialkoxid führte (Versuch 29), gelang eine Aminolyse mit Diäthylamin nicht.



Nach Abziehen des überschüssigen Diäthylamins hinterblieb ein Öl, dessen IR-Spektrum mit dem der Ausgangssubstanz identisch war.

2.3.2.5 Dipolmoment von Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3 (am Beispiel des Tri-n-propylbleimethoxids)

Nach der Methode von Guggenheim³⁹ gemessen, beträgt das Dipolmoment des Tri-n-propylbleimethoxids $(\text{nC}_3\text{H}_7)_3\text{PbOCH}_3$ nach Abzug der Atompolarisation $\mu_{15\%} = 3.117$ D. Die Werte der anderen Trialkylbleimethoxide dürften nur um ± 0.1 bis 0.2 D verschieden sein.

Aus dem gemessenen Dipolmoment errechnet man nach :

$$\mu_{\text{gesamt}}^2 = \mu_{\text{OCH}_3}^2 + \mu_{\text{OPb}(\text{R}_3)}^2 + 2\mu_{\text{OCH}_3}\mu_{\text{OPb}(\text{R}_3)}\cos\alpha \quad (58)$$

das Bindungsmoment der Trialkylblei-Sauerstoffbindung $\mu_{\text{OPb}(\text{R}_3)}$ = 2.55 D, das nach Addition des Dipolmoments des PbC_3 -Gerüsts (nach C.P.SMYTH et al.⁸⁰ als 0 angenommen) und Abzug des Dipolmoments für die Alkylgruppen (nach C.P.SMYTH et al. zu 0.3 D geschätzt) das Bindungsmoment der Blei-Sauerstoff-Bindung μ_{PbO} ergibt. α , der Bindungswinkel des PbOC -Gerüsts wird mit 110° angenommen, das Bindungsmoment der Methoxygruppe $\mu_{\text{OCH}_3} = 1.12$ D aus dem Dipolmoment des Dimethyläthers $\mu = 1.29$ D⁸¹ ($\angle \text{OCO} = 110^\circ$) errechnet.

Durch Vergleich von μ_{PbO} gemessen mit μ_{PbO} theoretisch (= $4.803 \cdot 2.16 \cdot 10^{-18} = 10.37$ D; $r_{\text{Pb}} = 1.53 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}} = 0.66 \text{ \AA}$), dem Bindungsmoment einer völlig ionisch aufgebauten PbO -Bindung, läßt sich der Ionencharakter der PbO -Bindung in Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3 zu etwa 22% abschätzen. Der gerin-

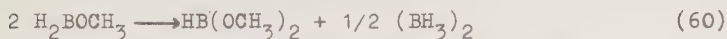
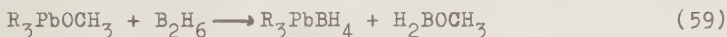
ge Ionencharakter der PbO-Bindung ist mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften der höheren Trialkylbleimethoxide R_3PbOCH_3 gut in Übereinstimmung zu bringen, z.B. niedrig liegender Sublimationspunkt im HV, niedriger Schmelzpunkt bzw. gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Für die entsprechenden Trialkylbleihalogenide R_3PbX , deren Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte höher liegen (siehe Seite 59 bzw. Zitat 61) als die der analogen Trialkylbleimethoxide, fanden G.L.LEWIS, P.F.OESPER und C.P.SMYTH⁸⁰ Dipolmomente im Bereich von 3.7 bis 4.5 D. Sie schätzten aus diesen Werten (wie wir für die PbO-Bindung im $(n-C_3H_7)_3PbOCH_3$) für die Blei-Halogenid-Bindung einen Ionencharakter von: PbI ~25%, PbBr ~31-33% und PbCl ~32-34% ab. L.MALATESTA und R.PIZZOTTI⁸³ fanden für Triäthylbleihydroxid $(C_2H_5)_3PbOH$ $\mu = 2.4$ D. Die Dipolmomente der Trialkylbleimethoxide (ausgenommen das wegen seiner abweichenden Eigenschaften interessante Trimethylbleimethoxid $(CH_3)_3PbOCH_3$, dessen Dipolmoment wegen seiner Unlöslichkeit in Benzol nicht bestimmt werden konnte) liegen zwischen diesen beiden Gruppen von Trialkylverbindungen.

2.3.3 Trialkylbleiboranate R_3PbBH_4 und Trialkylplumbane R_3PbH

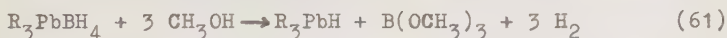
2.3.3.1 Darstellung von Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Tri-n-butylbleiboranat R_3PbBH_4 und der entsprechenden Trialkylplumbane R_3PbH ($R = C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$)

In 2.3.1 war die Umsetzung von Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3 mit Diboran als die aussichtsreichste Methode zur Darstellung von Trialkylplumbanen R_3PbH angesehen worden. Läßt man bei $-78^\circ C$ überschüssiges Diboran auf Trialkylbleimethoxid in Diäthyläther einwirken, so nimmt das Volumen des bei $-78^\circ C$ nicht völlig löslichen Methoxids erheblich zu. Nach Abziehen des Diborans bei -110 bis $-100^\circ C$ und alles Flüchtigen (Äther, in Äther zurückgehaltenes Diboran und die als Nebenprodukte anfallenden Methoxoborane $H_nB(OCH_3)_{3-n}$) bei -78 bis $-65^\circ C$ bleibt ein weißer Festkörper zurück, der auf Grund der Analyse ein Gemisch von Trialkylbleiboranat

R_3PbBH_4 und Resten an Methoxyboranen darstellt (Versuche 36, 37 und 39). Die Umsetzung ist quantitativ.

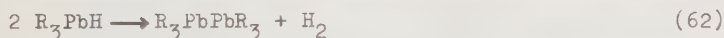


Beim Versetzen des Boranats mit Methanol wird bei $-78^\circ C$ der Borananteil des R_3PbBH_4 fast quantitativ zersetzt.

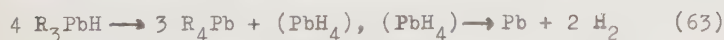


Nur ein kleiner Teil des Trialkylplumbans R_3PbH , das in Methanol nur wenig oder gar nicht löslich ist und bei $-78^\circ C$ als farbloses Öl ausfällt, zerfällt bei $-78^\circ C$ unter Bleiabscheidung. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur werden innerhalb von 1-2 Std. die letzten Reste des Borananteils zersetzt. Ab etwa -40 bis $-20^\circ C$ beginnt auch das Trialkylplumban R_3PbH langsam zu zerfallen. Die vollständige Zersetzung des Plumbans ist aber auch bei Raumtemperatur erst innerhalb von Tagen und Wochen beendet, wie die Abb. 7 - 9 zeigen. E.BECKER und S.E.COOK⁶ fanden in ihren Versuchen für die Zersetzungsreaktion bei $0^\circ C$ Halbwertszeiten von 65 bis 95 Min für $(CH_3)_3PbH$ bzw. 250 Min für $(C_2H_5)_3PbH$.

Die Reaktionsprodukte der Zersetzung sind, neben Wasserstoff, elementares Blei und ein gelbes Öl. Die Zersetzungsreaktion ist komplex und aus mehreren Teilschritten zusammengesetzt, die nacheinander oder nebeneinander ablaufen. Neben der Bildung des gelben Hexaalkyldiplumbans R_3PbPbR_3



ist eine Dismutation des Trialkylplumbans,

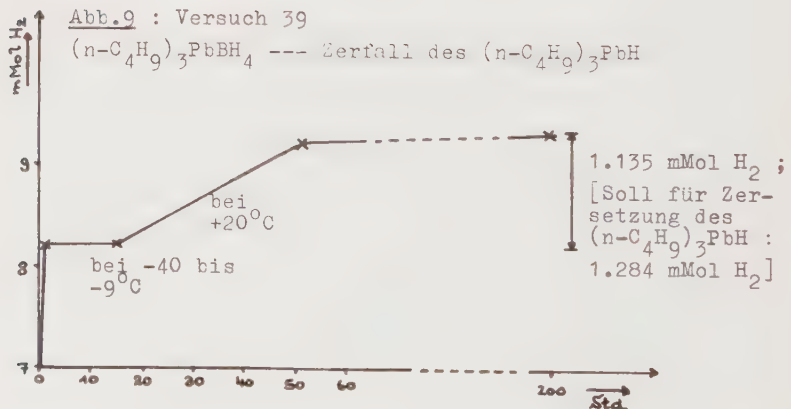
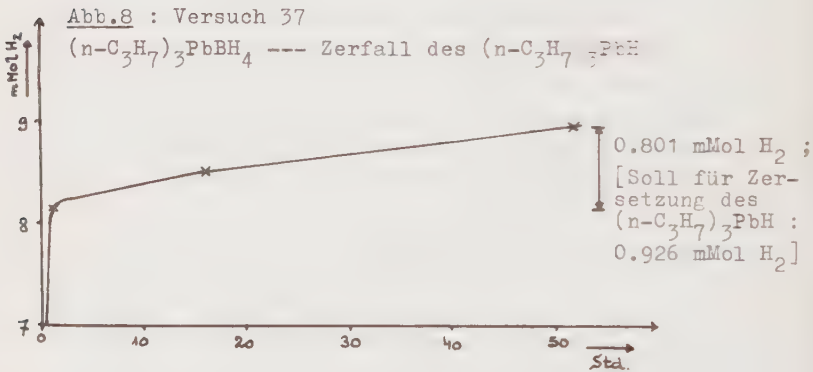
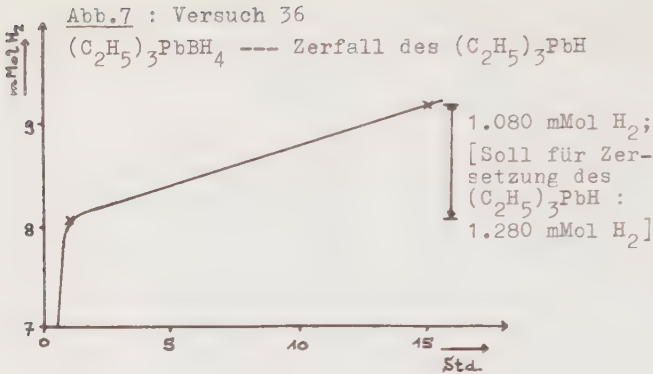


die Disproportionierung des Hexaalkyldiplumbans (bei $R > CH_3$ nur langsam verlaufend),



oder eine Abspaltung von Alkan RH





mit anschließender Weiterreaktion des Bleidialkyls R_2Pb entsprechend Gleichung (65) möglich. Eine quantitative Untersuchung der Zersetzungsreaktion der Trialkylplumbane R_3PbH hinsichtlich der postulierten Teilreaktionsschritte wurde wegen des komplexen Charakters des Reaktionsmechanismus nicht durchgeführt.

Die Abspaltung von Alkan RH spielt im Fall des Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Tri-n-butylplumbans nur eine untergeordnete Rolle, wie die Wasserstoff- und Boranalysen zeigen. Das nach Gleichung (61), (62) und (63) geforderte Verhältnis $R_3Pb : B : H_2 = 1 : 1 : 3.5$ kommt dem Gefundenen sehr nahe. Die Abspaltung von Alkan RH war von R.DUFFY, J.FEENEY und A.K.HOLLIDAY⁵⁶ beim Zerfall ihres aus Kaliumboranat und Trimethylbleichlorid in flüssigem Ammoniak dargestellten Trimethylplumbans $(CH_3)_3PbH$ gefunden worden. E.BECKER und S.E. COOK⁶ beobachteten an ihrem durch Umsetzung von Lithiumalanat mit Trimethylbleichlorid gewonnenen Trimethylplumban jedoch nicht die Bildung von Methan.

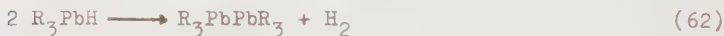
M.R.KULA⁴⁰ findet bei der Umsetzung von Organozinnmethoxiden $R_nSn(OCH_3)_{4-n}$ mit Diboran nur Dimethoxoboran $HB(OCH_3)_2$ als einziges Nebenprodukt. Nach A.B.BURG und H.I.SCHLESINGER⁸⁴ disproportioniert das in Gleichung (59) postulierte schwerflüchtige Monomethoxoboran H_2BOCH_3 bei Raumtemperatur schnell in Dimethoxoboran und Diboran (Gleichung (60)). Bei den Umsetzungen von Trialkylbleimethoxiden mit Diboran in Diäthyläther fanden wir im Flüchtigen (nach Reaktionsende zwischen -78 und $-65^\circ C$ im HV abgezogen) nur 45 bis 90% des geforderten Methoxids als Dimethoxoboran. Der Rest befand sich als bei $-78^\circ C$ nur langsam zerfallendes Monomethoxoboran oder beim Abziehen alles Flüchtigen nicht vollständig abgezogenes Dimethoxoboran im Reaktionsgefäß. Bei $(C_2H_5)_3PbBH_4 : H/B/OCH_3 = 1.36/1/1.64$, bei $(n-C_3H_7)_3PbBH_4 : H/B/OCH_3 = 2.13/1/0.87$ und bei $(n-C_4H_9)_3PbBH_4 : H/B/OCH_3 = 1.74/1/1.26$ (theoretisch für $HB(OCH_3)_2 : H/B/OCH_3 = 1/1/2$, für $H_2BOCH_3 : H/B/OCH_3 = 2/1/1$).

Daß die Umsetzungen in Diäthyläther quantitativ verliefen, ist nicht nur aus der B- und H_2 -Analyse ersichtlich, sondern auch durch Versuch 36 belegt, in dem nach Abzug

alles Flüchtigen nochmals Diboran und Äther auf das Reaktionsprodukt aufkondensiert wurden; nach Abziehen alles Flüchtigen wurde im Destillat nur Diboran und kein weiteres Methoxoboran gefunden. Dieses Versuchsergebnis deutet daraufhin, daß die Reste an Methoxoboran als relativ feste Additionsverbindung vorliegen, da im Versuch 36 restliches Dimethoxoboran $\text{HB}(\text{OCH}_3)_2$ hatte mit abgezogen werden müssen. Derartige Additionsverbindungen sind von H.C.BROWN und P.A. TIERNEY⁸⁵ für Natriumborant in Dimethyldiglykoläther ($\text{NaBH}_4 \cdot \text{BH}_3$) oder von G.N.SCHRAUZER⁸⁶ durch Darstellung einer großen Zahl von Trielkyhydriden z.B.: $\text{LiBH}_2\text{AlH}_2 \cdot 2\text{THF}$ nachgewiesen worden.

2.3.3.2 Zersetzungsbereich von Trialkylbleiborانات R_3PbBH_4 ($\text{R} = \text{nC}_3\text{H}_7, \text{nC}_4\text{H}_9$)

Beim Erwärmen des Trialkylbleiborانات (Versuch 38 : Tri-n-propylbleiborانات (nC_3H_7)₃ PbBH_4 , Versuch 40 : Tri-n-butyl bleiborانات (nC_4H_9)₃ PbBH_4 , in einem abgeschlossenen Gefäßsystem von -78°C auf Raumtemperatur innerhalb 1 bis 3 Std, wurde ein Druckanstieg erst ab etwa -30°C beobachtet. Er erreichte bei 0°C etwa 3 - 5 mm, bei Raumtemperatur 7 mm, stieg bei dieser Temperatur jedoch langsam weiter. Beim Stehen bei -20°C während mehrerer Wochen zerfiel das Boranat vollständig unter Schwarzfärbung.



Das geforderte Verhältnis $\text{H}_2 : \text{BH}_3 = 1 : 2 = 0.5 : 1$ entsprach in den Versuchen dem Gefundenen. Bei $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbBH}_4$ $\text{R}_3\text{Pb}/\text{H}_2/\text{BH}_3 = 1/0.502/1.026$, bei $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbBH}_4$ $\text{R}_3\text{Pb}/\text{H}_2/\text{BH}_3 = 1/0.505/1.044$.

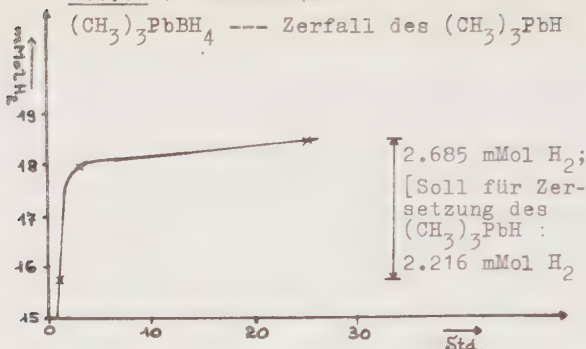
Tri-n-propyl- und Tri-n-butylbleiborانات sind im festen Zustand bis etwa -30°C (bei dieser Temperatur zumindest kurzfristig 1-2 Std.), ohne sich zu zersetzen beständig.

2.3.3.3 Umsetzung von Trimethylbleimethoxid
 $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ mit Diboran

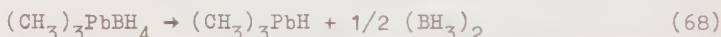
Setzte man analog den Darstellungen der höheren Trialkylbleiboranate Trimethylbleimethoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ mit Diboran in Diäthyläther um, so entstand ebenfalls ein unlösliches, weißes Reaktionsprodukt, das als Trimethylbleiboranat $(\text{CH}_3)_3\text{PbBH}_4$ angesehen wurde (Versuch 41). Im Gegensatz zu den Boranaten mit höheren Alkylresten begann es schon bei -78°C in seine Komponenten Trimethylplumban $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ und Diboran zu zerfallen. Beim Abziehen alles Flüchtigen (Äther, Methoxoboran, Diboran) destillierte ein Teil des freigesetzten Trimethylplumbans $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ ($p_{-78^\circ\text{C}} : 0.25 \text{ mm}^{19}$) mit, da beim Versetzen des Destillats mit Methanol und Aufwärmen auf Raumtemperatur das Destillat infolge Bleiabscheidung schwarz wurde. Im weißen Reaktionsprodukt fand man zu wenig Bor, eine Deutung des Reaktionsablaufs war nicht möglich. Bei einer Wiederholung der Umsetzung (Versuch 42) wurde nach Reaktionsende nur das freie Diboran bei -100°C aus der Reaktionssuspension abdestilliert, das Abziehen des Äthers unterlassen. Die anschließend bei der Zersetzung mit Methanol entwickelten Mengen Wasserstoff und das gefundene Bor entsprachen der quantitativen Bildung eines Trimethylbleiboranats $(\text{CH}_3)_3\text{PbBH}_4$, als Nebenprodukt lag vorwiegend Dimethoxoboran $\text{HB}(\text{OCH}_3)_2$ vor. Beim Aufwärmen der methanolisch-ätherischen Lösung wurden zwischen -78 und -15°C der größte Teil des Borans des Boranats, die Methoxoborane und ein geringer Teil des Trimethylplumbans $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ zersetzt. Das Trimethylplumban selbst zerfiel ab 0°C , schneller bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages unter anfangs heftiger Gasentwicklung (Abb.10).

Für den Zerfall des Trimethylbleiboranats $(\text{CH}_3)_3\text{PbBH}_4$ wurde die schwache Lewis-Base Diäthyläther verantwortlich gemacht. Durch Ersatz gegen ein unpolares Lösungsmittel ähnlichen Dampfdrucks : n-Pentan, sollte die Stabilität des Boranats erhöht werden (Versuch 43). Wegen der Unlöslichkeit des Trimethylbleimethoxids in n-Pentan reagierte im Gegensatz zu der Umsetzung in Diäthyläther das Methoxid

Abb.10 : Versuch 42



nicht völlig ab. Die Indifferenz des Diborans gegenüber n-Pentan, das vollständige Abziehen des Diborans bei -100°C bedingten einen teilweisen Zerfall des Trimethylbleiborans in Trimethylplumban und Diboran schon bei -100°C , entsprechend der Verschiebung des Gleichgewichts :



während des Abdestillierens des Diborans. Im Reaktionsgefäß wurden daher nur 43.6% des erwarteten Boranats gefunden, 56.5% der Bleihydridverbindung wurden als $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ beim Abziehen alles Flüchtigen bei -78°C mit abgezogen.

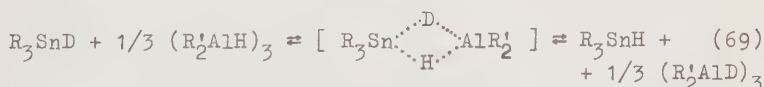
Bei der Umsetzung von Trimethylbleimethoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ mit Diboran entsteht sowohl in n-Pentan, wie in Diäthyläther als Reaktionsmedium Trimethylbleiboranat $(\text{CH}_3)_3\text{PbBH}_4$. Beim Abziehen des Diborans zerfällt das Boranat in seine Komponenten Trimethylplumban $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ und Diboran, in n-Pentan bei -100°C , in Diäthyläther bei -78°C wegen der Bildung eines bei -100°C noch relativ stabilen Boran-Diäthylätherats $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{OÄt}_2$. Bei der Bestimmung des Zersetzungsereichs (Versuch 44) war es daher nicht verwunderlich, daß schon ab etwa -50°C ein Druckanstieg beobachtet wurde, der bei -7°C 24-35 mm, bei Raumtemperatur 50 mm und mehr erreichte.

Die Umsetzung des Trimethylbleimethoxids $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ mit Diboran ist daher für die Darstellung von lösungsmittelfreiem Trimethylplumban $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ nicht geeignet.

2.3.3.4 Über die Stabilität von Trialkylbleiboranaten R_3PbBH_4

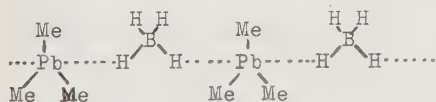
In 2.1.2.3 - 4 wurde angenommen, daß mit zunehmendem Radius und entsprechend abnehmender Elektronegativität des Kations die Stabilität von Element(IV)-boranaten bzw. -alanaten in der Reihe Si, Ge, Sn, Pb infolge der verringerten Deformierung des Boranat- bzw. Alanations zunehmen müßte. Wegen der Folgereaktionen konnten Boranate bzw. Alanate bisher nur im Fall des Zinndiboranats $Sn(BH_4)_2$ ⁴⁰ verifiziert werden.

Bei alkylierten Elementen der IV.Hauptgruppe wurde bei der Umsetzung von Alkylzinnmethoxiden $R_nSn(OCH_3)_{4-n}$ mit Diboran in Äthern und Pentan die intermediäre Bildung eines Boranats $R_nSn(BH_4)_{4-n}$ vermutet⁴⁰; dessen Zersetzungsbereich liegt aber unterhalb der Arbeitstemperatur von $-78^\circ C$. Auch bei H-D-Austauschreaktionen zwischen deuterierten Alkylstananen und Alkylaluminiumwasserstoffen postuliert W.P.NEUMANN und R.SOMMER⁸² ein Alanat als Reaktionszwischenstufe.



Blei hat eine kleinere Elektronegativität als Si, Ge und Sn. Das Boranatanion wird daher durch das Blei- und analog durch das "Trialkylblei"-Kation weniger deformiert. Damit zusammenhängend wird die Stabilität der Blei-Boranate, hier der Trialkylbleiboranate R_3PbBH_4 entsprechend in beobachtbare Temperaturbereiche erhöht.

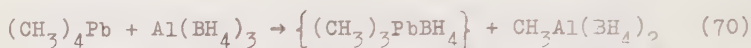
Der auffallend niedriger liegende Zerfallsbereich des Trimethylbleiboranats $(CH_3)_3PbBH_4$ gegenüber R_3PbBH_4 mit $R =$ $= \text{Ät}, \text{Pr}^n$ und Bu^n kann auf die in anderen Trimethylblei-derivaten gefundene Kettenstruktur oder Assoziation zurückgeführt werden: die einzelnen Trimethylbleigruppen werden



durch BH_4 -Gruppen miteinander verbunden; in dieser Struktur erleichtern die gedehnten Pb-H-B-Bindungen die Abspaltung von BH_3 aus dem Molekülverband.

tung von BH_3 aus dem Molekülverband.

A.K.HOLLIDAY und W.JEFFERS²⁷ setzten Tetramethylplumban $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ [analog Tetramethylstannan $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$] mit $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ um und isolierten bei -20°C nur die Zerfallsprodukte eines Trimethylbleiborans.



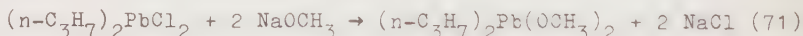
Die Stabilität der Trialkylplumbane R_3PbH nimmt mit zunehmendem Radius von R zu. Der bei der Reaktion



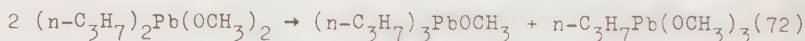
intermediär sich bildende Reaktionskomplex von zwei Molekülen R_3PbH benötigt eine größere Bildungsenergie bei den sterisch stärker behindernden, größeren Alkylgruppen.

2.3.4 Versuch der Darstellung von Dialkylbleidimethoxiden $\text{R}_2\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$

Die Übertragung der Reaktion von Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3 mit Diboran auf die Klasse der Dialkylbleidimethoxide scheitert an deren thermischen Labilität. Beim Sublimationsversuch eines aus Di-n-propylbleidichlorid $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{PbCl}_2$ und Natriummethoxid dargestellten Di-n-propylbleidimethoxids $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ wurde zu etwa 50% Tri-n-propylbleimethoxid erhalten (Versuch 45). Das nach



sich bildende Dimethoxid dismutierte in Monomethoxid und Trimethoxid.



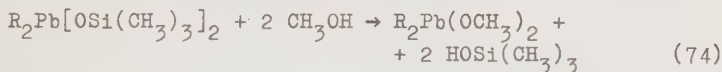
Das bei dieser Reaktion entstehende Trimethoxid $\text{RPb}(\text{OCH}_3)_3$ zerfiel weiter unter Bildung von nichtflüchtigem Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$.



Diese nicht näher untersuchte Reaktion wird durch die Unbeständigkeit von Dialkylbleidihalogeniden R_2PbX_2 bestätigt. Sie dismutieren bei längerem Stehen bei Raumtemperatur in

Trialkylbleihalogenid R_3PbX und Alkylbleitrihalogenid $RPbX_3$, das seinerseits zu Bleidihalogenid und Alkylhalogenid zerfällt. So wird z.B. beim Dimethylbleidichlorid $(CH_3)_2PbCl_2$ etwa einen Tag nach der Darstellung und Stehen bei Raumtemperatur eine explosionsartige Zerstäubung der Substanz (Entweichen des bei Zimmertemperatur gasförmigen Methylchlorids) aus dem Vorratsgefäß beobachtet. Eine weitere Bestätigung der Unbeständigkeit von Monoorganobleiverbindungen des Typs $RPbZ_3$ ist die Tatsache, daß bis jetzt nur Monoarylbleitriacetate $ArPb(OOCCH_3)_3$ dargestellt worden sind ⁸⁸.

Zur Darstellung von Dialkylbleidimethoxiden $R_2Pb(OCH_3)_2$ könnte die Alkoholyse von bis jetzt jedoch noch nicht beschriebenen Dialkylbleibistrimethylsilyloxiden $R_2Pb[OSi(CH_3)_3]_2$ bei Raumtemperatur (in Versuch 29 an $(CH_3)_3PbOSi(CH_3)_3$ durchgeführt) herangezogen werden.



3

Beschreibung der Versuche

3.1

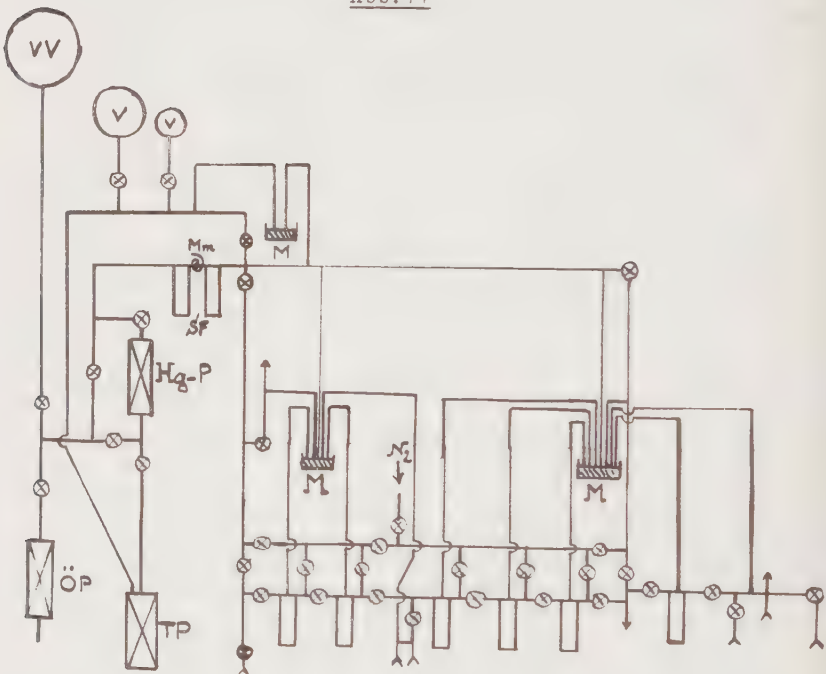
Allgemeines

3.1.1

Apparatur

Für die Untersuchungen der Reaktionen von Trialkylblei-
verbindungen mit Diboran und ähnlichen Umsetzungen wurde
eine geschlossene Hochvakuumapparatur verwendet, deren Auf-
bau Abb.11 wiedergibt.

Abb.11



Hg-P = Hg-Diffusionspumpe

ÖP = Ölpumpe

TP = Töplerpumpe

SF = Schutzfalle

⊗ = Schiffsche Hähne

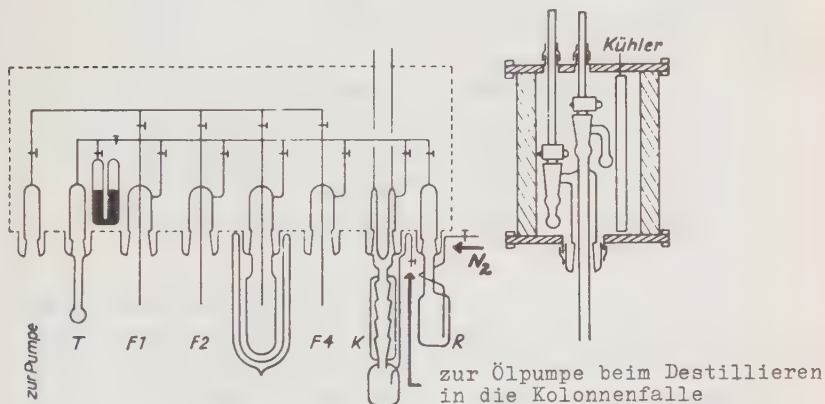
M = Manometer

VV = Vorvakuum

V = Zusatzvolumen Mm = MacLeod-Manometer, abgekürzt

Für die Untersuchungen mit den bei Zimmertemperatur instabilen Alkylplumbanen (R_3PbH , R_2PbH_2) stand eine kühlbare Hochvakuumapparatur nach E. AMBERGER zur Verfügung⁷. Ihr Aufbau ist in Abb.12 wiedergegeben.

Abb.12



Vorderansicht

Seitenansicht

R = Entwicklerkolben,
Reaktionsgefäß
K = Kolonnenfalle

F_1 - F_4 = Fallen
T = Tensionsmeßrohr,
Zersetzungsrohr-
chen

Außerhalb der Hochvakuumapparatur wurden die Untersuchungen in Ein- oder Mehrhalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Rührer, Ätzkalitrockenrohr und eventuell einem Tropftrichter durchgeführt. Bei feuchtigkeits- und luftempfindlichen Substanzen wurde in einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

3.1.2

Reaktionsmedien

Reinigung von Stickstoff

Der als Schutzgas verwendete Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, zur Entfernung von Sauerstoffspuren durch einen

mit BTS-Katalysator ⁸⁹ gefüllten Turm geleitet und anschließend über Ätzkali und Phosphorpentoxid getrocknet.

Methanol

Absolutes Methanol wurde nach einer von H.LUND und J. BJERKUM ⁹⁰ angegebenen Methode bereitet. Hierzu wurde kaufliches Methanol zuerst über Magnesiummethoxid (Auflösen von Magnesiumspänen in einer kleinen Menge abs.Methanol) gekocht, abdestilliert, erneut mit Magnesiumspänen versetzt und in den Kolben einer Spezialapparatur destilliert, bei der das unter Rückfluß kochende Methanol jederzeit abgenommen werden konnte. Nach nochmaligem Auflösen einiger Magnesiumspäne (klare Lösung) wurde von dieser magnesiummethoxidhaltigen Lösung bei Bedarf die benötigte Menge Methanol abdestilliert.

Äthanol

In käuflichem Äthanol wurde etwas Natrium gelöst, dann Phthalsäurediäthylester zugegeben und vom ausgeschiedenen Niederschlag der größte Teil des Äthanol abdestilliert. Bei Bedarf wurde ein Anteil erneut mit Natrium-Phthalsäureester absolutiert.

tert.Butanol

Käufliches tert.Butanol wurde vor Gebrauch nach Zugabe einiger Milliliter Lithiumalanat-Diäthylätherlösung destilliert, wobei die ersten Anteile (Diäthyläther) verworfen wurden. Dieser Reinigungsprozeß wurde mehrmals wiederholt.

Diäthyläther

Käuflicher Diäthyläther wurde mit Calciumchlorid und anschließend mit Natrium vorgetrocknet. Dann wurde er über fein gemahlenem Lithiumhydrid und Lithiumalanat in einer Umlaufapparatur am Rückfluß gekocht, von der bei Bedarf ein Anteil eventuell unter Stickstoffspülung abdestilliert wurde.

Dimethyläther

Dimethyläther wurde einer Bombe entnommen, in der HV-Apparatur auf Lithiumalanat kondensiert, auf -78°C aufgetaut und nach einiger Zeit abdestilliert.

Tetrahydrofuran

Käufliches Tetrahydrofuran wurde zur Reinigung mit Eisensulfat und Ätzkali am Rückfluß gekocht, abdestilliert, mit Natrium oder Kalium versetzt und nach längerem Rückfluß-kochen erneut destilliert. Das so vorgereinigte Tetrahydrofuran wurde in einer Umlaufapparatur über Lithiumhydrid am Rückfluß gekocht, von der bei Bedarf ein Anteil abdestilliert wurde.

Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe

Petroläther, Benzol etc. wurden durch Einpressen von Natrium getrocknet.

3.1.3

Ausgangsstoffe

Blei(II)halogenide

Bleidiäthylfluorid, Bleidibromid und Bleidiäthyljodid wurden durch Eintropfen einer wäßrigen Kaliumhalogenidlösung in eine wäßrige Bleidinitratlösung gefällt, abfiltriert, mit etwas Wasser, anschließend mit Methanol und Diäthyläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das käufliche Bleidiäthylchlorid wurde vor Gebrauch im Vakuum getrocknet.

Bleitetrachlorid

Bleitetrachlorid wurde nach G.BRAUER ⁹¹ durch Einwerfen von Dipyridiniumhexachloroplumbat in auf 0°C gekühlte konz. Schwefelsäure dargestellt. Das sich abscheidende gelbe Öl wurde entweder sofort weiter verwendet oder unter konz. Schwefelsäure bei -20°C aufbewahrt.

Dipyridiniumhexachloroplumbat

Dipyridiniumhexachloroplumbat wurde nach G.BRAUER ⁹¹ durch Zugabe von Pyridin zu einer aus Chlor, konz Salzsäure und Bleidiäthylchloridsuspension bereiteten wäßrigen Lösung der Hexachlorblei(IV)säure gefällt, mit Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Bleitetraacetat

Bleitetraacetat wurde nach G.BRAUER ⁹¹ dargestellt. Hierzu wurde getrocknete Mennige Pb_3O_4 in eine zwischen 40 und 65°C gehaltene Mischung aus Eisessig und Acetanhydrid eingetragen. Das beim Abkühlen ausfallende Kristallisat wurde aus Eisessig umkristallisiert.

Tetramethylplumban

Tetramethylplumban wurde nach G.BRAUER ⁹¹ durch Einwerfen von Bleidichlorid in eine ätherische Methylmagnesiumbromidlösung dargestellt. Nach längerem Rückflußkochen wurde von dem ausgeschiedenen Festkörper abdekantiert, die überschüssige Grignardlösung mit Wasser zersetzt und anschließend die Ätherlösung mit Wasser solange geschüttelt, bis der größte Teil des Diäthyläthers herausgelöst war und ein meist gelbliches Öl ($Pb(CH_3)_4 + Ät_2O$) als schwerere Phase am Ausflußboden des Scheidetrichters sich ansammelte. Die Isolierung und Reinigung erfolgte über eine versilberte Vigreuxkolonne. Sdp.: 108°C/720 Torr (Lit.: 110°C/760 Torr). Ausbeute : 50 - 55% der nach



zu erwartenden Menge.

Tetraalkylplumbane : Tetraäthyl-, Tetra-n-propyl- und Tetra-n-butylplumban

Die genannten Tetraalkylplumbane wurden analog dem Tetramethylplumban dargestellt. Der letzte Reaktionsschritt, die Disproportionierung des Hexaalkyldiplumbans in Tetraalkylplumban und dem anschließend weiterreagierenden Bleidialkyl $R_3PbPbR_3 \longrightarrow PbR_4 + PbR_2$ war jedoch unvollständig. Nach beendeter Zugabe des Bleidichlorids zur ätherischen Alkylmagnesiumhalogenidlösung erhielt man immer Lösungen, die durch das Hexaalkyldiplumban R_3PbPbR_3 gelb gefärbt waren.

Auch längeres Rückflußkochen erbrachte nicht eine vollständige Disproportionierung des Hexaalkyldiplumbans. Um zu reinen Tetraalkylplumbanen zu gelangen, wurde nach E.KRAUSE und A.von GROSSE ⁹² die gelbe Ätherlösung vom ausgeschiedenen Festkörper abdekantiert und die überschüssige Grignardlösung mit Wasser zersetzt. Nach Abtrennen der ätherischen Phase, wurden letzte Reste Wasser mit wasserfreiem Natriumsulfat entfernt, dann die Lösung auf etwa -50°C gekühlt und solange mit einer abgemessenen Brom-Methylenchloridlösung versetzt, bis die braune Bromfarbe beständig blieb. Nach Auftauen auf Zimmertemperatur wurde aufs Neue eine der Brommenge äquivalente Menge Alkylmagnesiumhalogenidlösung zugesetzt. Anschließend wurde analog der Arbeitsvorschrift für Tetramethylplumban weiter verfahren und die zurückbleibenden Öle unter vermindertem Druck destilliert. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$: Sdp.: $82^{\circ}\text{C}/13$ Torr (Lit.: $83^{\circ}\text{C}/13.5$ Torr); $(\text{nC}_3\text{H}_7)_4\text{Pb}$: Sdp.: $75-80^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr(HV), $n_D^{18.5} = 1.5115$ (Lit.: $n_D^{20} = 1.5094$), CH-Analyse : C ber. 37.97 %, gef. 37.90 %, H ber. 7.44 %, gef. 7.38 %; $(\text{nC}_4\text{H}_9)_4\text{Pb}$: Sdp.: $108 - 110^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr(HV), $n_D^{19.5} = 1.5026$, CH-Analyse : C ber. 44.10 %, gef. 44.02 %, H ber. 8.33 %, gef. 8.38 %.

Trimethylbleibromid, Dimethylbleibromid ⁹²

Zur Darstellung von Trimethylbleibromid $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$ wurde solange eine Brom-Methylenchloridlösung zu einer auf -78°C gekühlten ätherischen Tetramethylplumbanlösung getropft, bis die braune Bromfarbe beständig blieb. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde die filtrierte Ätherlösung auf dem Wasserbad eingeeengt und das zurückbleibende rohe Trimethylbleibromid aus Essigsäureäthylester umkristallisiert.

Zur Darstellung von Dimethylbleibromid $(\text{CH}_3)_2\text{PbBr}_2$ wurde zuerst eine $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$ -Ätherlösung bereitet, die anschließend bei -78°C nochmals mit der gleichen, für die Darstellung des $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$ benötigten Menge Brom-Methylenchloridlösung versetzt wurde. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde das ausgefallene $(\text{CH}_3)_2\text{PbBr}_2$ abfiltriert und mit Äther gewaschen. Da es in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist, konnte es nicht weiter gereinigt werden.

Trialkylbleihalogenide

Trimethyl- und Triäthylbleichlorid $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbCl}$ wurden nach R.HEAP und B.C.SAUNDERS ⁹³ durch Zutropfen einer diäthylätherischen Lösung des Tetraalkylplumbans zu einer ätherischen Chlorwasserstofflösung bei Eisbadkühlung ($\text{PbR}_4 : \text{HCl} = 1 : 1$) dargestellt.

Tri-n-propyl- und Tri-n-butylbleichlorid $(\text{nC}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$ bzw. $(\text{nC}_4\text{H}_9)_3\text{PbCl}$ wurden nach B.C.SAUNDERS und G.J.STAGEY ⁹⁴ durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine auf 0°C gekühlte Lösung des Tetraalkylplumbans in Petroläther bis zur beginnenden Trübung (Abscheidung von Dialkylbleidichlorid) dargestellt. Nach Filtration wurde der Petroläther unter vermindertem Druck abgezogen; das zurückbleibende weiße Trialkylbleichlorid war analysenrein.

Alkalimetalle

Lithium, Natrium und Kalium wurden vor Gebrauch von ihren Krusten befreit, falls nötig in Petroleum abgewogen und nach Waschen mit abs.Diäthyläther unter Stickstoffspülung in das verwendete Reaktionsmedium eingeworfen.

Lithiumalanat

Eine ätherische Lithiumalanatlösung wurde durch Umsetzung einer unter Äther gemahlenen Lithiumhydridsuspension mit einer ätherischen Aluminiumchloridlösung nach den Angaben von H.I.SCHLESINGER et al. ⁹⁵ dargestellt.

Lithiumboranat, Diboran

Lithiumboranat in Diäthyläther wurde nach O.KLEJNOT ⁹⁶ aus einer ätherischen Lithiumhydridsuspension und Bortrifluorid-diätherat dargestellt.

Diboran wurde durch Umsetzung von Lithiumboranat mit destilliertem Bortrifluorid-diätherat in der von M.R.KULA ⁴⁰ beschriebenen Apparatur dargestellt. Das Diboran passierte im schwachen Stickstoffstrom eine auf -78°C gekühlte Falle und wurde in einer Falle der mit Stickstoff gut ausgespülten HV-Apparatur mit flüss.Stickstoff ausgefroren. Anschlies-

send wurde das erhaltene Diboran in der evakuierten HV-Apparatur mehrmals bei einer Badtemperatur von -110 bis -120°C fraktioniert kondensiert.

3.1.4 Analysenmethoden

Blei

Wenn nicht anders angegeben wurden Alkylbleiverbindungen in einem Bombenrohr in Methylenchlorid gelöst oder suspendiert, mit einem Überschuß Brom versetzt und nach dem Abschmelzen des Rohres bei 60 bis 80°C mehrere Stunden erhitzt. Das dabei entstandene Bleidibromid wurde nach vorsichtigem Verkothen des organischen Lösungsmittels mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und einigen Millilitern rauchender Salpetersäure versetzt. Nach Einengen bis zum Rauchen wurde mehrmals verdünnt und wieder eingengt (vollständiges Vertreiben der Salpetersäure) und das ausgefallene Bleisulfat filtriert, getrocknet und ausgewogen.

In zweiwertigen Bleiverbindungen wurde das Blei nach G.SCHWARZENBACH ⁹⁷ chelatometrisch mit ÄDTA titriert. Indicator : Indicatorpuffertabletten nach Merck.

Base (Hydroxid, Methoxid)

Die Bestimmung erfolgte durch Rücktitration eines vorgelegten Überschußes an etwa 0.1 n Salpetersäure.

Halogenid

Die Bestimmung des Chlorids, Bromids und Jodids erfolgte nach VOLHARD durch Rücktitration vorgelegter 0.1 n Silbernitratlösung mit 0.1 n Ammoniumrhodanidlösung. Indicator : Eisenammonalaun.

Aluminium

Aluminium wurde nach G.SCHWARZENBACH ⁹⁷ durch Rücktitration eines Überschußes ÄDTA mit m/10 Zinklösung bestimmt. Indicator : Dithizon.

Bor

Zur Bestimmung des Bors wurde die wäßrige Probelösung

vorneutralisiert, anschließend mit Mannit versetzt und mit 0.1 n Natronlauge gegen Bromthymolblau titriert.

Wasserstoff

In der HV-Apparatur während der Reaktion oder bei Zersetzung von Hydriden entwickelter Wasserstoff wurde durch Überleiten über eine mit flüssigen Stickstoff gefüllte Falle von kondensierbaren Stoffen abgetrennt und in ein bekanntes Volumen getöplert, welches je nach Bedarf verändert werden konnte. Aus eingestelltem Druck, bekanntem Volumen und gemessener Temperatur ließ sich die Molmenge bestimmen nach :

$$n = \frac{p_i \cdot V}{760 \cdot R \cdot T}$$

$$\begin{aligned} n &= \text{mMol Gas} \\ p_i &= \text{Druck in Torr} \\ V &= \text{Volumen in ml} \\ R &= \text{Gaskonstante} = 0.082 \text{ Liter} \cdot \frac{\text{Atm.}}{\text{Grad}} \\ T &= \text{Raumtemperatur in } ^\circ\text{K} \end{aligned}$$

Der Fehler im vorgegebenen Volumen, bedingt durch das variierende Volumen im Manometer wurde folgendermaßen eliminiert :

Der Rauminhalt des die einzelnen Zusatzvolumina (841 ml, 135 ml) verbindenden Leitungssystems wurde für einen Manometerstand von 760 Torr genau bestimmt. Das zusätzliche bei jeder Bestimmung variierende "Manometervolumen" v_M wurde entsprechend der Gleichung

$$v_M = r^2 \cdot \pi \cdot [(76 - p_a) + p_i]$$

berechnet. r = Innenradius des Manometers; p_i = am Manometer abgelesene Druckdifferenz in cm; p_a = Außendruck in cm.

Beispiel :

$p_i = 100 \text{ Torr} = 10 \text{ cm}$; $p_a = 720 \text{ Torr} = 72 \text{ cm}$; $r = 0.42 \text{ cm}$;
 $v = v_{\text{Zusatz}} (841 \text{ ml}) + v_{\text{Leitung}} (129.9 \text{ ml}) + v_M$; $T = 300^\circ\text{K}$.

$$n = \frac{100 \cdot 978.7}{760 \cdot 0.08204 \cdot 300} = 1.235 \text{ mMol Gas.}$$

$$v_M = (0.42)^2 \cdot \pi \cdot [(76 - 72) + 10] = 7.76 \sim 7.8 \text{ ml};$$

$$v_{\text{Gesamt}} = 978.7 \text{ ml.}$$

Versuch 1: Umsetzung von Bleitetrachlorid mit Lithiumboranat in Diäthyläther. Messung des während der Reaktion gebildeten Wasserstoffs.

Durchführung: Zu 10 ml auf -78°C gekühlten abs.Diäthyläther wurde 1 ml ~ 3.2 g (9.17 mMol) Bleitetrachlorid PbCl_4 pipetiert. Wegen der Zersetzlichkeit des PbCl_4 bei Zimmertemperatur war die Anwesenheit von Bleidichlorid (weiße suspendierte Körnchen) nicht zu vermeiden. Anschließend wurden unter Kühlung mit flüss.Stickstoff 100 ml (39.8 mMol) LithiumboranatLösung vorsichtig zugegeben. Molverhältnis $\text{LiBH}_4 : \text{PbCl}_4 = 4.34 : 1$. Beim Auftauen auf -78°C im HV entwickelte sich heftig Wasserstoff. Die anfänglich gelbe Lösung wurde dabei trüb und graugelb. Nachdem sich die Gasentwicklung beruhigt hatte, wurde auf -30°C erwärmt. Die Lösung war jetzt schmutzig-weiß bis bräunlich, ein weißer Niederschlag setzte sich ab. Da bei weiterem Aufwärmen auf -10°C keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde, wurde eingefroren und der entwickelte Wasserstoff gemessen.

$\text{H}_2 = 12.073$ mMol ($v = 1144.9$ ml, $p_1 = 193.5$ Torr, $p_a = 717.2$ Torr, $T = 294.3^{\circ}\text{K}$)⁺

mMol Reaktionswasserstoff : mMol $\text{PbCl}_4 = 1.317 : 1$. Bei weiterem Aufwärmen auf Zimmertemperatur färbte sich der Niederschlag teilweise schwarz. Im abgezogenen Äther konnte kein Blei nachgewiesen werden.

Ergebnis: Bleitetrachlorid PbCl_4 und Lithiumboranat reagieren bei -78°C unter heftiger Wasserstoffentwicklung und Entfärbung des PbCl_4 . Plumban PbH_4 wird nicht gebildet.

Versuch 2: Umsetzung von Dipyridiniumhexachloroplumbat mit Lithiumboranat in Diäthyläther. Messung des während der Reaktion gebildeten Wasserstoffs.

Versuch 2a; Durchführung: Zu einer mit flüss.Stickstoff eingefrorenen Suspension von 0.9974 g (1.719 mMol) Dipyridiniumhexachloroplumbat $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_6$ in 20 ml abs.Diäthyläther wur-

⁺Zur Erläuterung von p_1 und p_a in diesem und in den folgenden Versuchen siehe Seite 180

den 15.92 mMol Lithiumboranat in 40 ml abs. Diäthyläther pipettiert. Molverhältnis $\text{LiBH}_4 : (\text{PyH})_2\text{PbCl}_2 = 9.26 : 1$. Nach dem Schmelzen des Äthers bei -78°C wurde die Badtemperatur langsam erhöht und die Reaktions suspension gelegentlich mit dem Magnetrührer gerührt. Es bildete sich ein schwarzgrauer, flockiger, sich leicht absetzender Niederschlag, daneben war anfänglich noch ein heller Festkörper zu sehen, vermutlich noch nicht umgesetzte Ausgangsverbindung. Während des Ansteigens der Badtemperatur wurde mehrmals der gebildete Wasserstoff abgetöplert : -50°C : 0.8896 mMol H_2 ($v = 297.9$ ml, $p_1 = 55$ Torr, $p_a = 715.8$ Torr, $T = 295.4^\circ\text{K}$); -39°C : 2.028 mMol H_2 ($v = 301.8$ ml, $p_1 = 124.3$ Torr, $p_a = 715.4$ Torr, $T = 296.7^\circ\text{K}$); -20°C : 2.791 mMol H_2 ($v = 304.3$ ml, $p_1 = 170$ Torr, $p_a = 715$ Torr, $T = 297.3^\circ\text{K}$). Nach Stehen über Nacht bei -78°C und anschließendem Aufwärmen auf -50°C entwickelten sich noch : 0.026 mMol H_2 ($v = 159.9$ ml, $p_1 = 3$ Torr, $p_a = 717.1$ Torr, $T = 291.2^\circ\text{K}$). Ein weiteres Erwärmen auf -3°C führte zu keiner weiteren Wasserstoffentwicklung. --- Nach Abziehen alles Flüchtigen blieb bei Zimmertemperatur ein grauer Festkörper in der Reaktionsfalle zurück. Während des Abziehens des Äthers etc. entwickelte sich noch eine geringe Menge Wasserstoff : 0.013 mMol H_2 . Bei der Umsetzung hatten sich insgesamt 5.748 mMol Wasserstoff entwickelt.

Analyse:

Destillat: nach Zersetzen mit angesäuertem Methanol:

11.426 mMol H_2 (in zwei Anteilen gemessen : 1.: 7.251 mMol, $v = 1140.6$ ml, $p_1 = 116.5$ Torr, $p_a = 718.2$ Torr, $T = 293.9^\circ\text{K}$; 2.: 4.175 mMol, $v = 980.9$ ml, $p_1 = 78$ Torr, p_a und T wie bei 1).

B : 3.855 mMol. B : $\text{H}_2 = 1 : 2.96 \dots 3.855$ mMol BH_3 .

Pb: negativ.

Rückstand : nach Auswaschen mit insgesamt 50 ml abs. Äther wurden nicht-reproduzierbare Werte gefunden.

Filtrat des ausgewaschenen Rückstandes: 0.673 mMol Alkali, 0.689 mMol B ... 0.681 mMol LiBH_4 ; Pb: negativ.

Stoffbilanz:

Eingesetzt: 1.719 mmol $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_6$, 15.92 mmol LiBH_4 .
Wasserstoff, während des Erwärmens von -78 bis -3°C entwickelt : 5.748 mmol.

Wasserstoff, der bei vollständiger Abreaktion des $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_6$ nach $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_6 + 2 \text{LiBH}_4 \rightarrow 2 \text{LiCl} + \text{PbCl}_4 + 2 \text{PyBH}_3 + 2 \text{H}_2$ entwickelt wird : 3.438 mmol.

Diboran im Destillat: 3.855 mmol.

Nach Abzug des bei Reaktion des Pyridinhydrochloridanteils mit Lithiumboranat entwickelten Wasserstoffs verhalten sich " PbCl_4 ":Reaktions- H_2 (korr.): $\text{BH}_3 = 1:1.344:2.243$ (theor.1:1:2)

Versuch 2b; Durchführung: 1.0612 g (1.829 mmol) Dipyridiniumhexachloroplumbat $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_6$ in 5 ml abs.Diäthyläther suspendiert, wurden nach Einfrieren mit flüss.Stickstoff mit 10.985 mmol Lithiumboranat in etwa 30 ml abs.Diäthyläther versetzt. Molverhältnis $\text{LiBH}_4 : (\text{PyH})_2\text{PbCl}_6 = 6.01 : 1$.

Beim Aufwärmen des Reaktionsgemisches in einem Bad von -78°C wurde schon im schmelzenden Äther eine Dunkelfärbung beobachtet. Wie bei Versuch 2a wurde langsam aufgewärmt und von Zeit zu Zeit der gebildete Wasserstoff abgetöplert : -50°C (nach 1 1/2 Std) : 2.095 mmol H_2 ($v = 301.8 \text{ ml}$, $p_i = 128 \text{ Torr}$, $p_a = 719 \text{ Torr}$, $T = 295.8^\circ\text{K}$); -42°C (nach 1 3/4 Std) : 2.521 mmol H_2 ($v = 303.1 \text{ ml}$, $p_i = 152.5 \text{ Torr}$, $p_a = 716.8 \text{ Torr}$, $T = 294.1^\circ\text{K}$); -50°C (über Nacht) : 0.869 mmol H_2 ($v = 165.1 \text{ ml}$, $p_i = 96.5 \text{ Torr}$, $p_a = 716.8 \text{ Torr}$, $T = 294.1^\circ\text{K}$); -40°C : 0.304 mmol H_2 ($v = 161.7 \text{ ml}$, $p_i = 34.5 \text{ Torr}$, $p_a = 716.2 \text{ Torr}$, $T = 294.2^\circ\text{K}$); -50°C (nach Stehen während zwei Tagen zwischen -78 und -50°C) : 0.270 mmol H_2 ($v = 161.6 \text{ ml}$, $p_i = 30.5 \text{ Torr}$, $p_a = 714 \text{ Torr}$, $T = 292.5^\circ\text{K}$). Bei der Umsetzung hatten sich insgesamt 6.059 mmol Wasserstoff entwickelt. Anschließend wurde wie bei Versuch 2a weiterverfahren.

Analyse:

Destillat: nach Zersetzen mit verd.Schwefelsäure + Methanol: 11.713 mmol H_2 (in zwei Anteilen gemessen : 1.: 10.245 mmol, $v = 1009.8 \text{ ml}$, $p_i = 187 \text{ Torr}$, $p_a = 712 \text{ Torr}$, $T = 295.6^\circ\text{K}$; 2.: 1.468 mmol, $v = 300.1 \text{ ml}$, $p_i = 90.2 \text{ Torr}$, p_a und T wie bei 1).

$\text{B} : 3.889 \text{ mmol}$.

$\text{B} : \text{H}_2 = 1 : 3.01.... 3.889 \text{ mmol } \text{BH}_3$.

Pb : negativ.

Rückstand in der Reaktionsfalle : schwarz; er wurde wegen der bei Versuch 2a gemachten Erfahrungen nicht weiter untersucht.

Stoffbilanz:

Eingesetzt : 1.229 mMol $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_4$, 10.000 mMol LiBH_4 .

Wasserstoff, während des Erwarmens von -78°C auf -40°C entwickelt : 6.059 mMol.

Wasserstoff, der bei der vollständigen Acyreaktion des Pyridinhydrochloridanteils des $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_4$ entwickelt wird (s. Versuch 2a) : 3.658 mMol.

Diboran im Destillat : 3.889 mMol.

" PbCl_4 ": Reaktions- H_2 (korr.): $\text{BH}_3 = 111.717:3.126$ (theor. 1:1:2)

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Digyridiniumhexachloroplumbat mit Lithiumboranat entsteht kein Plumben PbH_4 . Auf Grund der entwickelten Mengen Wasserstoff wird die Reduktion des intermediär gebildeten Bleitetrachlorids zu Bleidichlorid angenommen, das seinerseits teilweise weiter mit Lithiumboranat reagiert.

Versuch 3: Umsetzung von Bleitetraacetat mit Lithiumalanat in Diäthyläther zwischen -90°C und -65°C .

Durchführung: 1.4146 g (3.190 mMol) Bleitetraacetat wurden im Entwicklerkolben der kühlbaren HV-Apparatur (Abb. 12) mit etwas Diäthyläther überschichtet, dann 75 ml einer ätherischen Lithiumalanatlösung (65.475 mMol) vorsichtig auf die eingefrorene Suspension pipettiert. Ein Überschuß an Lithiumalanat wurde wegen eines eventuellen Mehrverbrauchs durch Reduktion der Acetatgruppe eingesetzt. Die Reaktions suspension wurde bei -95°C zum Schmelzen gebracht, dann Stickstoff durchgeleitet. Während des weiteren Anstiegs der Badtemperatur auf -72°C wurde der Inhalt des Reaktionsgefäßes ohne Bildung farbiger Zwischenprodukte schwarz. Nach 12 Std bei -75 bis -65°C war alles Flüchtige abgezogen. Nach Abstellen des Stickstoffstromes wurde die Badtemperatur am Entwicklerkolben auf -30°C , nach einiger Zeit auf Zimmertemperatur gebracht und eventuell jetzt noch Flüchtiges gesondert aufgefangen. In keiner Falle konnte im ausge-

frorenen Äther Blei nachgewiesen werden.

Ergebnis: Bleitetraacetat und Lithiumalanat reagieren in Diäthyläther zwischen -98 und -65°C unter Metallabscheidung. Plumban PbH_4 wird nicht gebildet.

Versuch 4: Methanolyse von Bleitetraacetat. Versuch einer Darstellung von Bleitetramethoxid.

Durchführung: Bleitetraacetat wurde mit überschüssigem abs. Methanol versetzt. Eine anfänglich auftretende gelbe Färbung verschwand wieder. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Methanol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Analyse:

Pb : Einwaage : 542.3 mg ... 1.685 mMol Pb ... 64.38% Pb.

Pb in Bleidiacetat : 63.70%.

Ergebnis: Bleitetraacetat oxydiert Methanol zu Formaldehyd; eine Methanolyse zu Bleitetramethoxid oder Bleidimethoxid wird nicht beobachtet.

Versuch 5: Versuch einer Darstellung von Bleitetratert.butyl-oxid $\text{Pb}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$ durch Umsetzung von tert. Butanol mit Bleitetraacetat.

Durchführung: Eine benzolische Lösung von Bleitetraacetat wurde mit einem Überschuß sorgfältig absolutierten tert. Butanols versetzt. Nach längerem Rückflußkochen wurde das tert. Butanol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Analyse:

Pb : Einwaage : 781.9 mg ... 1.817 mMol Pb ... 48.15% Pb.

(Pb in Bleitetraacetat : 46.73%).

Essigsäure : nach Hydrolysieren in Wasser und Abfiltrieren und Auswaschen des dabei gebildeten Bleidioxids :

Einwaage : 463.7 mg ... 4.097 mMol Säure.

(Kontrollberechnung $1.024 \text{ mMol Pb}(\text{OOCCH}_3)_4 = 454.0 \text{ mg}$).

Ergebnis: Bleitetraacetat und tert. Butanol reagieren nicht unter Alkoholyse der Bleiverbindung.

Versuch 6: Versuch einer Darstellung eines Bleitetramethoxids $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_4$ durch Umsetzung von Dipyridiniumhexachloroplumbat mit Natriummethoxid in abs. Methanol.

Durchführung: 2.591 g Natrium wurden in etwa 30 ml abs. Methanol unter Stickstoff gelöst. Zu dem gebildeten Natriummethoxid (112.7 mmol) wurden 6.5404 g (11.273 mmol) Dipyridiniumhexachloroplumbat $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_6$ auf einmal zugegeben. Molverhältnis $\text{NaOCH}_3 : (\text{PyH})_2\text{PbCl}_6 = 10 : 1$. Das Hexachloroplumbat entfärbte sich sofort. Die Suspension wurde etwa 48 Std bei Zimmertemperatur gerührt, dann unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und der Filterkaskaden mehrmals mit insgesamt 100 ml abs. Methanol gewaschen. Er wurde im Vakuum getrocknet.

Analyse:

Pb Einwaage : 497.9 mg ... 1.964 mmol Pb ... 1.964 mmol/1000 mg⁺
 Einwaage : 638.7 mg ... 1.242 mmol Pb ... 1.944 mmol/1000 mg
 Mittelwert : 1.954 mmol/1000 mg Einwaage

Base Einwaage : 471.0 mg ... 1.369 mmol ... 2.906 mmol/1000 mg
 Einwaage : 868.4 mg ... 2.543 mmol ... 2.928 mmol/1000 mg
 Mittelwert : 2.917 mmol/1000 mg Einwaage.

Cl Einwaage : 216.6 mg ... 1.962 mmol Cl ... 9.058 mmol/1000 mg

Pb : Base : Cl = 4 : 5.970 : 18.533

Die Proben färbten sich beim Einwerfen in Wasser sofort gelb.

Auswertung der auf 1000 mg-Einwaage bezogenen mmol-Mengen zur Kontrolle der Zusammensetzung des Gemisches. Natrium wird aus der Differenz mmol Cl + mmol Base - 2 x mmol Pb = mmol Na berechnet.

1.954 mmol Pb 404.9 mg
 2.917 mmol OCH_3 .. 90.5 mg
 0.991 mmol Cl 35.1 mg
 8.067 mmol NaCl .. 471.5 mg
 1002.0 mg

Ausbeute : 4.6472 g
 9.081 mmol Pb..
 80.6% d.Th..

Ergebnis: Dipyridiniumhexachloroplumbat reagiert mit Natriummethoxid in abs. Methanol unter Bildung eines methanolunlöslichen Derivats des zweiwertigen Bleis : $\{[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3\text{PbCl}_2\}_x$

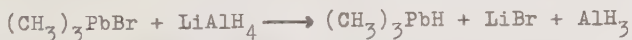
⁺Zur Kontrollberechnung (siehe auch S.102) wurden die in der vorgegebenen Einwaage gefundenen Mengen Pb, Base (OCH_3) oder Cl auf Einwaagen von 1000 mg umgerechnet.

Versuche 7 und 8:

Darstellung von Trimethylplumban $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ aus Trimethylbleibromid $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$ und Lithiumalanat in Diäthyläther (Versuch 7) bzw. Dimethyläther (Versuch 8). Dismutationsversuche an Trimethylplumban.

Durchführung:

Darstellung des Trimethylplumbans $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$.



Auf die mit flüss. Stickstoff im Reaktionsgefäß der kühlbaren HV-Apparatur (Abb.12) eingefrorene ätherische Lösung (bei Versuch 7 : 17.92 mMol LiAlH_4 in 75 ml abs.Diäthyläther) bzw. Suspension (bei Versuch 8 : 51.2 mMol LiAlH_4 in 100 ml abs. Dimethyläther) von Lithiumalanat wurde vorsichtig unter Stickstoffspülung das Trimethylbleibromid (Versuch 7 : 5.6664 g, 17.06 mMol; Versuch 8 : 14.6771 g, 44.177 mMol) eingetragen. Nach Anstecken des Gefäßes an die Apparatur wurde zunächst bei laufender Ölpumpe das Reaktionsgemisch auf -110 bis -105°C gebracht, dann nach Schmelzbeginn des Reaktionsmediums die Temperatur langsam auf -80 bis -72°C (bei Diäthyläther; bei -85°C erstes Reaktionsanzeichen : schwarze Punkte auf dem weißen, am Boden liegenden $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$) bzw. -100 bis -95°C (bei Dimethyläther; Anschwärzung des Bodenkörpers schon bei -100°C) erhöht. Das entstehende Trimethylplumban wurde zusammen mit dem Äther unter zeitweiser Stickstoffspülung ($p \approx 5-20$ Torr) aus dem Reaktionsgefäß ausgetrieben und in der Kolonnenfalle aufgefangen. Während dieser und der nachfolgenden Operationen wurde die Temperatur des Kühlkastens durch Eingießen von flüss.Stickstoff oder flüss.Luft in den Kupferthermostaten zwischen -40 bis -65°C gehalten. Die anfänglich farblosen Reaktionssuspensionen wurden zunächst gelb, dann grün (= gelbe Lösung + aufgewirbelter schwarzer Bleistaub). Nachdem alles Flüchtige aus dem Reaktionsgefäß abgezogen war, war bei Versuch 7 (Diäthyläther) der trocken aussehende Rückstand bei -72°C schwarz, bei Versuch 8 (Dimethyläther) gelbstichig mit braunen Flecken. (bei -94.5°C). Destillationszeit bei Versuch 7 insgesamt : 11 1/2 Std., bei Versuch 8 : etwa 3 Std.

Bei Versuch 8 wurde nach Destillationsende der Hahn zur Kolonnenfalle geschlossen und ab einer Badtemperatur von -80°C Flüchtiges in Falle 1 aufgefangen. Die Farbe des Reaktionsrückstandes war nun orange, schmutziggelb, teils grau bis schwarz, teils braun, teils weinrot, bei -67 bis -68°C war alles schwarz. Nach Erreichen von -36°C wurde schnell auf Zimmertemperatur gebracht und Flüchtiges bei dieser Temperatur in Falle 2 aufgefangen. Diese Fraktionierung aus dem Reaktionsgefäß heraus wurde auf Grund einer Beobachtung bei einem Vorversuch durchgeführt, daß nach Abziehen des Lösungsmittels bei höheren Badtemperaturen in HV noch flüchtige, stark $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ -haltige Kondensate aus dem Reaktionsgefäß abgezogen werden konnten.

Die in den Kolonnenfallen aufgefangenen Gemische aus Trimethylplumban + Äther wurden anschließend fraktioniert destilliert:

bei Versuch 7 (Diäthyläther) : Badtemperatur : -66.5°C , Rücklauf am Kolonnenkopf : -70 bis -78°C (Trockeneis-Tri-Bad), Destillationszeit : 10 Std.

bei Versuch 8 (Dimethyläther) : Badtemperatur : -105 bis -110°C , Rücklauf am Kolonnenkopf : -120 bis -135°C , Tropfgeschwindigkeit des zurücklaufenden Destillats : $1\text{tr}/2-3\text{sec}$ (Propan-Bad), Destillationszeit : 8 Std.

Bei Versuch 7 wurden mit den in der Kolonnenfalle zurückbleibenden 2-3 ml Flüssigkeit (farblos), als konzentrierte Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ in At_2O angesehen. In einer gesonderten Falle Dismutationsversuche durchgeführt (siehe unten), bei Versuch 8 wurde der Inhalt der Falle 1 (bis auf einen kleinen Rest, der als $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ angesehen wurde) auf die in der Kolonnenfalle zurückgebliebenen 5 ml Flüssigkeit kondensiert und der Inhalt der Kolonnenfalle erneut einer fraktionierten Destillation unterworfen, bis ein Rest von etwa 2 ml in der Blase zurückblieb.

Dismutationsversuche.



Zu diesem Zweck wurden die bei der Darstellung bzw. nach der fraktionierten Destillation erhaltenen Flüssigkeiten (Äther +

$(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$) in abgeschlossenen Gefäßsystemen unter Eigendampfdruck bei den unten angegebenen Badtemperaturen sich selbst überlassen; anschließend wurde etwa 5 bis 10 Min lang im HV Flüchtigtes bei -85 bis -100°C in ein Zersetzungsröhrchen abgezogen, das nach Abschmelzen auf Raumtemperatur gebracht wurde.

Versuch 7 : Dismutationszeit bzw. -temperatur : 10 Min bei -55°C , kurz bei -40°C ; im Zersetzungsröhrchen befand sich nach Aufwärmen auf Raumtemperatur keine Flüssigkeit und nur ein geringer Bleispiegel.

Versuch 8 : Kolonnenfalle(nach fraktionierter Destillation) : 2 Std. bei -30°C , 45 Min bei -15°C ; im Zersetzungsröhrchen nach Aufwärmen : Dimethyläther + sehr geringer Bleispiegel : 0.1 mg --- Falle 1 (aus Entwicklerkolben zwischen -82 und -36°C abgezogen) : 2 1/2 Std. bei -39 bis -31°C , dann 2 Std. bei -30.5 bis -29°C und 1 Std. bei -31 bis -24°C ; im Zersetzungsröhrchen nach Aufwärmen : Dimethyläther + geringer Bleispiegel. --- Falle 2 (aus Entwicklerkolben bei Raumtemperatur abgezogen) : 2 Std. bei -32 bis -28°C , dann 1 Std. bei -25°C und kurz bei -20°C ; im Zersetzungsröhrchen nach Aufwärmen : etwa 3 ml Dimethyläther + 6.2 mg Bleispiegel.

Analyse der Flüssigkeiten in den einzelnen Fällen, mit denen die Dismutationsversuche durchgeführt wurden.

Versuch 7 : In Gegenwart von verd. Salzsäure und Perhydrol wurde bei den einzelnen Fraktionen (nach schnellem Aufwärmen auf Raumtemperatur infolge Bleiabscheidung schwarz gefärbt) zuerst vorsichtig der Äther vertrieben; die zurückbleibenden gelben Öle (Hexamethyldiplumban $(\text{CH}_3)_3\text{PbPb}(\text{CH}_3)_3$) wurden anschließend zu Bleisulfat aufgeschlossen. Der Rückstand im Entwicklerkolben (metallisches Blei, überschüssiges Lithiumalanat etc.) wurde zuerst vorsichtig mit Methanol zersetzt.

Pb im bei der fraktionierten Destillation abgezogenen Äther:
1053.9 mg PbSO_4 ... 3.475 mMol Pb.

Pb in der $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}/\text{Ät}_2\text{O}$ -Lösung, mit der die Dismutierung versucht wurde : 816.4 mg PbSO_4 ... 2.692 mMol Pb.

Pb im Reaktionsgefäß : 2149.5 mg PbSO_4 ... 7.033 mMol Pb.
Pb in der Kolonnenblase : 0.25 mMol Pb.
Summe : 13.51 mMol Pb. Die fehlenden 3.33 mMol Pb werden auf Analysenfehler zurückgeführt, da die Zersetzung der flüchtigen Methylbleiverbindungen mit H_2SO_4 , HNO_3 zu Verlusten führte.

Versuch 8 : Die Flüssigkeitsreste der Fallen 1, 2 und der Kolonnenblase wurden gesammelt, nach Brechen des Vakuums mit Stickstoff etwa vier Wochen bei -20°C gelassen und anschließend nach Aufwärmen auf Zimmertemperatur analysiert. Neben abgeschiedenem Blei hatte sich ein farbloses, schweres Öl am Boden gesammelt. Gewicht des Öls, als $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ angesehen : 1.7748 g ... 6.54 mMol $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$; $n_D^{25} = 1.1972$, $n_D^{25}(\text{Lit.}) = 1.5097$. Blei als metallische Abscheidung : 629.4 mg ... 2.075 mMol Pb. $\text{Pb} : (\text{CH}_3)_4\text{Pb} = 1 : 3.2$. Der Rückstand im Entwicklerkolben wurde nicht untersucht.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Lithiumalanat und Trimethylbleibromid $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$ wird Trimethylplumban $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ gebildet, das in Diäthyläther als Reaktionsmedium (Versuch 7) zwischen -85 bis -72°C zu etwa 37 bis 38 % aus dem Entwicklerkolben ausgetrieben werden kann; in Dimethyläther als Reaktionsmedium (Versuch 8) wird das Trimethylplumban infolge des niedrigeren Siedepunktes des Äthers trotz Durchleiten von Stickstoff nicht gemeinsam mit dem Äther abgezogen, sondern zum größten Teil erst nach Abdestillieren des Dimethyläthers und Erhitzen der Badtemperatur am Entwicklerkolben auf -50 bis -55°C . Ausbeute 20 %.

Dismutationsversuche an $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ -Äthergemischen zwischen -55 bis -10°C führten zu keinen aus dem Reaktionsgefäß abziehbaren Mengen einer als Plumban PbH_4 identifizierbaren Verbindung.

Versuch 9: Darstellung von Dimethylplumban $(\text{CH}_3)_2\text{PbH}_2$
durch Umsetzung von Dimethylbleidibromid
 $(\text{CH}_3)_2\text{PbBr}_2$ mit Lithiumalanat. Dismutations-
versuche an Dimethylplumban.

Durchführung:

Darstellung des Dimethylplumbans $(\text{CH}_3)_2\text{PbH}_2$:



Apparatur : kühlbare HV-Apparatur (siehe Versuch 7 und 8).

Kühlkastentemperatur : -35 bis -45°C .

22.280 g (56.11 mMol) Dimethylbleidibromid wurden unter Stickstoffspülung auf eine mit flüss. Stickstoff eingefrorene Lösung von 109.13 mMol Lithiumalanat in 85 ml abs. Dimethyläther eingetragen. Bei laufender Ölpumpe wurde der Dimethyläther zum Schmelzen gebracht, dann eine Badtemperatur von -103 bis -97°C eingestellt. Durch die Reaktionssuspension wurde Stickstoff durchgeleitet ($p \sim 2-15$ Torr), wobei genau darauf geachtet wurde, daß nicht ein starkes Schäumen auftrat. Bei einem analogen, nicht beschriebenen Versuch schäumte die Reaktionssuspension nach dem Schmelzen bei -110°C unter Schwarzfärbung so heftig, daß ein Teil der Lösung in die Apparatur hochstieg. Die weiße Suspension wurde allmählich grau bis schwarz, farbige Zwischentöne wurden nicht beobachtet. Nach etwa 1 Std. war der größte Teil des Äthers abgezogen. Der Rückstand war grau. Der Entwicklerkolben wurde noch 1 Std. bei -83 bis -78°C und nach Abstellen des Stickstoffstromes eine weitere Std. bei -53 bis -41°C belassen. Der in der Kolonnenfalle vorliegende Dimethyläther, mit Dimethylplumban vermischt, wurde anschließend fraktioniert destilliert : Badtemperatur : -98 bis -110°C (die Badtemperatur sank während der Destillation und mußte von Zeit zu Zeit neu eingestellt werden), Rücklauf am Kolonnenkopf : 0.5 - 2 Tr./sec (Propanbad). Die letzten 5 bis 8 ml wurden besonders sorgsam fraktioniert (Badtemperatur : -115 bis -110°C), bis etwa 1/2 ml eines schwerbeweglichen, farblosen Öls, als Dimethylplumban angesehen, zurückblieb. Destillationszeit : 8 - 9 Std.. Die letzten zwei Milliliter, die aus der Kolonnenfalle abdestilliert wurden, wurden in einem ab-

schmelzbaren Massen aufgefangen. Unter Abkühlung auf Raumtemperatur gebracht, wurde die Lösung gelb ohne Schwarzfärbung.

Dismutationsversuche.



Das in der Kolonnenfalle zurückgebliebene Öl wurde im abgeschlossenen Gefäßsystem einige Zeit bei den unten angegebenen Temperaturen belassen, dann wurde eingefroren und während jeweils 5 Min bei -95 bis -85°C flüssiges in ein Zersetzungsröhrchen abgezogen. Dismutations-temperaturen: 15 Min bei -72°C -- 15 Min bei -62°C -- 15 Min bei -55°C -- 75 Min bei -26 bis -22°C : die bisher farblosen Öltröpfchen waren nun orangerot; Gasbläschen entwichen aus den Öltröpfchen -- 60 Min bei -17 bis -7°C : die Intensität der Orange-färbung nahm zu, eine Schwarzfärbung wurde nicht beobachtet.

Im Zersetzungsröhrchen, in dem alles Flüchtige gesammelt worden war, bildete sich nach Abschmelzen und Aufwärmen auf Raumtemperatur nur ein sehr schwacher Bleispiegel.

Ergebnis: Aus Dimethylbleibromid $(\text{CH}_3)_2\text{PbBr}_2$ und Lithiumalanat in Dimethyläther entsteht in sehr schlechter Ausbeute Dimethylplumban $(\text{CH}_3)_2\text{PbH}_2$, das durch fraktionierte Destillation ätherfrei erhalten werden kann. Dismutationsversuche bis zu einer Badtemperatur von etwa -15°C führten nicht zum gewünschten Plumban PbH_4 , sondern bedingten eine Zerfallsreaktion nach $(\text{CH}_3)_2\text{PbH}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Pb} + \text{H}_2$.

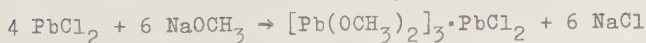
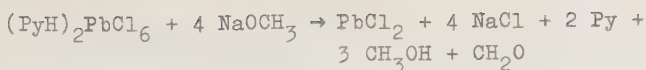
Versuche 10 bis 21:

Umsetzung von Bleidihalogenid und Dipyridiniumhexachloroplumbat $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_6$ mit Alkalimethoxid in abs. Methanol. Darstellung von Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ und eines halogenhaltigen Bleimethoxids $\{[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbX}_2\}_x$.

Durchführung:

Allgemeine Arbeitsweise.





Das abgewogene Alkalimetall wurde unter Stickstoffspülung in einem 100 oder 250 ml-Einhalsskolben mit seitlich angesetztem Hahn, aufgesetztem Rückflußkühler und Ätzkalitrockenrohr in einem Überschuß von abs.Methanol gelöst. In die klare Alkalimethoxidlösung wurde das abgewogene Bleihalogenid auf einmal eingeworfen, anschließend bei 0, 20 oder 65°C mehrere Stunden bis Tage mit einem Magnetrührer gerührt. Während der Reaktion nahm das Volumen des Bodenkörpers zu. Aus der sofortigen Entfärbung des orangegefärbten Bleidijodids bzw. des gelben Dipyridiniumhexachloroplumbats $(\text{PyH})_2\text{PbCl}_6$ bei der Umsetzung mit Natriummethoxid (mit Lithiummethoxid nach einigen Stunden) wurde auf einen raschen Umsatz in Gegenwart von Natrium- und analog von Kaliummethoxid geschlossen. Anschließend wurde unter Feuchtigkeitsausschluß und bei Stickstoffspülung filtriert, das weiße Reaktionsprodukt mit 80 bis 150 ml abs.Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

In Versuch 17 wurde die Darstellung von Bleidimethoxid in flüssigem, über Na getrocknetem NH_3 als Reaktionsmedium nach E.CHABLAY⁴² wiederholt. Hierzu wurden in einem 250 ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem (über NS 29-Schliff), verschließbaren Pulvertrichter und Ätzkalitrockenrohr auf das von Methanol befreite und im Vakuum getrocknete Natriummethoxid etwa 100 ml Ammoniak kondensiert. In die siedende, bei -30 bis -35°C gehaltene und magnetisch gerührte Suspension wurde Bleidijodid anteilweise innerhalb 10 Min eingeworfen. Nach weiteren 20 Min wurde das flüss.Ammoniak abgedampft, der Rest im Vakuum abgezogen. Anschließend wurde wie bei den anderen Versuchen weiterverfahren. Der Rückstand wurde mit abs.Methanol und mit Aceton (nach Durchfließen einer neutralen Al_2O_3 -Säule) gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum war das Reaktionsprodukt schwach gelb; vor dem Auswaschen mit Aceton war es noch weiß.

Die halogenhaltigen Bleimethoxide werden an der Luft (langsam) und bei Kontakt mit Wasser gelb.

Tabelle 10 : Darstellung von Bleimethoxiden

Vers. Nr.	PbX ₂ g mmol	M ^I OCH ₃ mmol	M ^I OCH ₃ : PbX ₂	ml MeOH	mmol M ^I OCH ₃ pro ml MeOH	Reaktions- zeit und -temperatur	Aus- beute in %
10	PbCl ₂ 3.477 12.501	NaOCH ₃ 50.02	4 : 1	40	---	2 Std. 65°C	83.4
11	PbBr ₂ 7.0022 19.077	NaOCH ₃ 38.177	2 : 1	200	0.191	7.5 Std. 65°C 25 Std. bei Zt.	96.1
12a	PbBr ₂ 9.0863 24.755	NaOCH ₃ 59.48	2 : 1	50	1.15	25 Std. bei Zt.	89.7
12b	PbBr ₂ 26.60 72.47	NaOCH ₃ 144.97	2 : 1	60	2.42	3 Tage bei Zt.	91.0
13a	PbBr ₂ 4.1769 11.380	NaOCH ₃ 67.95	5.97 : 1	60	1.133	8 Std. 65°C 2 Tage bei Zt.	84.7
13b	PbBr ₂ 4.9945 13.607	NaOCH ₃ 136.58	10.04 : 1	60	1.133	8 Std. 65°C 2 Tage bei Zt.	32.7 49.5
14	"PbBr ₂ " 6.4459 5.090	NaOCH ₃ 11.735	3.41 : 1	60	---	28.5 Std. 65°C, mehrere Tage bei Zt.	97.8
15	PbBr ₂ 9.21 25.092	LiOCH ₃ 49.58	2.375 : 1	75	---	9 Std. 65°C 18 Std. bei Zt.	93.5
16a	PbJ ₂ 9.2352 20.031	NaOCH ₃ 200.38	10 : 1	100	2.004	140 Min bei 65°C	55.5

Tabelle 10 (Fortsetzung von Seite 94)

Pb :Base :Halogen m Reakt.- produkt	Kontroll- berech- nung er- gab (mg)	Zusammensetzung des Reakt.produkts	Bemerkungen
4 : 7.704 : 3.870	971	$\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$, PbCl_2 , NaCl	
4 : 5.819 : 2.060	1006.2	$[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbBr}_2$	Bei Versuchen 11 und 12 : Erhöhung der Konzentration mMol NaOCH_3 /ml CH_2OH bei gleichbleiben- dem Verhältnis $\text{NaOCH}_3/\text{PbBr}_2$
4 : 6.000 : 2.155	996.8	$[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbBr}_2$ + NaBr	
4 : 6.012 : 2.760	990.2	$[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbBr}_2$ + NaBr	
4 : 6.190 : 1.977	1026.1	$[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbBr}_2$ + NaOCH_3	Bei Versuch 13 bei NaOCH_3 -Überschuß stark schwankende Analysenwerte für
4 : 6.624 : 1.990	1058.3	$[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbBr}_2$ + NaOCH_3	Base; Folgereaktion: Ausbildung von -Pb-O-Pb-Brücken vermutet
4 : 6.604 : 2.399	985.8	$[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbBr}_2$ + NaOCH_3 + NaBr	im Filtrat der Reak- tionslösung nach Stehen im Eisschrank ausgefallen
4 : 5.882 : 2.003	1010.9	$[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbBr}_2$	$[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbBr}_2$ von Versuch 12b ein- gesetzt; mMol " PbBr_2 " = mMol "Komplex"
4 : 5.815 : 2.194	1024.7	halogenhaltiges Bleimethoxid	
4 : 5.985 : 1.743	973.2	$[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbJ}_2$	Jodidanalyse unvoll- ständig; Verhältnis- wert von Jod auf 2 bei Kontrollberechn. erhöht.

Tabelle 10 : Darstellung von Bleimethoxiden

Vers. Nr.	PbX ₂ g mmol	M ¹ OCH ₃ mmol	M ¹ OCH ₃ : PbX ₂	ml MeOH	mmol M ¹ OCH ₃ pro ml MeOH	Reaktions- zeit und -temperatur	Aus- beute in %
16b	PbJ ₂ 13.1582 28.54	NaOCH ₃ 114.2	4 : 1	75	---	8 Std. 65°C 2.5 Tage bei Zt.	---
17	PbJ ₂ 30.2676 65.65	NaOCH ₃ 136.0	2.07 : 1	100 flüs. NH ₃	---	30 Min bei -33°C	---
18	(PyH) ₂ PbCl ₆ 20.0768 54.60	LiOCH ₃ 234.44	6.78 : 1	75	---	2 Std. 65°C	62.9
19a	PbF ₂ 4.6070 18.787	KOCH ₃ 38.11	2.029 : 1	80	---	25 Std. bei Zt.	75.1
19b	PbF ₂ 3.2391 13.21	KOCH ₃ 129.9	9.83 : 1	100	---	5 Std. 65°C 24 Std. bei Zt.	---
20	PbF ₂ 6.1624 25.131	KOCH ₃ 175.0	7 : 1	75	---	6 Std. 0°C	68.0
21a	PbF ₂ 4.0321 16.443	KOCH ₃ 155.5	9.46 : 1	80	---	60 - 70 Min bei 0°C	60.3
21b	PbF ₂ 7.8382 31.965	KOCH ₃ 318.55	9.97 : 1	70	---	6 Std. 0°C	69.4
21c	PbF ₂ 7.0770 28.26	KOCH ₃ 285.9	9.84 : 1	75	---	5 Std. 0°C	52.7

Tabelle 10 (Fortsetzung von Seite 96)

Pb :Base :Halogen im Reakt.- produkt	Kontroll- berech- nung er- gab (mg)	Zusammensetzung des Reakt.produkts	Bemerkungen
4 : 6.077 : 2.000	1019.6	$[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbJ}_2$	
4 : 6.016 : 2.002	1059.6	$[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbJ}_2$	Reaktion in flüs. NH_3 ; verwendetes Wasch- aceton nicht völlig H_2O -frei, daher Teil- hydrolyse
4 : 4.465 : 3.406	1008.4	halogenhaltiges Bleimethoxid	siehe auch Versuch 6
1 : 1.662 : 0.338	996.7	halogenhaltiges Bleimethoxid; $\text{Pb}:\text{OCH}_3 > 4:6$	
1 : 1.99	1054.6	$\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$; teilweise zer- setzt	Folgereaktion bei NaOCH_3 -Überschuß: Ausbildung von -Pb-O-Pb-Brücken
1 : 1.784 : 0.216	1016.9	halogenhaltiges Bleimethoxid; $\text{Pb}:\text{OCH}_3 > 4:6$	
1 : 1.920 : 0.08	997.1	$\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$	
1 : 1.905 : 0.095	1014.1	$\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$	
1 : 1.958 : 0.042	1011.7	$\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$	

gef.	mMol	in mg	mMol pro	Mittel-	Kontroll-	Ausbeute
		Einwaage	1000 mg	wert	berechnung	in mMol
			Einwaage	in mMol	Ion	mg
ad Versuch 10 :						
Pb	2.066	692.2	4.384	3.017...	Pb....	625.2
	1.180	386.8	3.050			10.424
Base	2.248	386.8	5.811	5.811...	OCH ₃ ..	180.3
Cl	1.812	620.7	2.919	2.919...	Cl....	103.5
				2.696...	Na....	62.0
Sa. in mg: 971.0						
ad Versuch 11 :						
Pb	1.607	468.8	3.427	3.428...	Pb....	710.3
	2.437	710.7	3.429			18.326
Base	2.338	468.8	4.987	4.987...	OCH ₃ ..	154.8
Br	1.278	726.5	1.759	1.765...	Br....	141.1
	1.325	748.4	1.770			
Sa. in mg: 1006.2						
ad Versuch 12a :						
Pb	3.856	1149.7	3.354	3.348...	Pb....	693.7
	1.127	337.3	3.341			22.204
Base	1.694	337.3	5.022	5.022...	OCH ₃ ..	155.9
Br	1.852	1026.4	1.804	1.804...	Br....	144.2
				0.170...	Na....	2.0
Sa. in mg: 990.8						
ad Versuch 12b :						
Pb	1.991	630.2	3.159	3.159...	Pb....	654.6
	3.179	1005.1	3.163			22.946
	1.848	586.0	3.154			
Base	3.687	780.9	4.721	4.748...	OCH ₃ ..	147.4
	1.595	334.1	4.774			
Br	1.978	904.9	2.186	2.180...	Br....	174.2
	1.089	500.8	2.175	0.610...	Na....	14.0
Sa. in mg: 990.2						
ad Versuch 13a :						
Pb	1.596	460.5	3.466	3.470...	Pb....	719.0
	1.051	302.6	3.473			9.634
Base	2.421	460.5	5.257	5.370...	OCH ₃ ..	166.7
	1.659	302.6	5.482			
Br	0.925	539.3	1.715	1.715...	Br....	137.1
				0.145...	Na....	3.3
Sa. in mg: 1026.1						

gef.	mMol	in mg	mMol pro Mittel-	Kontroll-	Ausbeute
		Einwaage	1000 mg wert	berechnung	in mMol
			Einwaage in mMol	Ion mg	Pb
ad Versuch 13b :					
Bei diesem Versuch wurden Hauptfiltrat und Waschlösungen getrennt aufgefangen, da beobachtet worden war, daß beim Erwärmen der Reaktionslösung ein Teil des weißen Niederschlages sich auflöste. Das Hauptfiltrat wurde mehrere Tage im Eisschrank stehen gelassen. Derausfallende Niederschlag wurde noch kalt abfiltriert, jedoch nicht gewaschen.					
Reaktionsrückstand :					
Pb	0.999	284.1	3.516	3.504...Pb....	726.1
	1.357	388.7	3.491		4.449
Base	1.732	284.1	6.096	5.803...OCH ₃ ..	180.1
	2.142	388.7	5.510		
Br	0.599	345.5	1.734	1.743...Br....	139.3
	0.422	240.9	1.752	0.558...Na....	12.8
Sa. in mg:1058.3					

Niederschlag aus dem Hauptfiltrat :					
Pb	1.061	338.9	3.130	3.158...Pb....	654.4
	1.157	363.1	3.186		6.735
Base	1.783	338.9	5.261	5.214...OCH ₃ ..	161.8
	1.876	363.1	5.166		
Br	1.100	580.6	1.894	1.894...Br....	151.4
				0.792...Na....	18.2
Sa. in mg: 985.8					

ad Versuch 14 :					
Pb	1.872	544.0	3.441	3.441...Pb....	713.0
					19.903
Base	2.753	544.0	5.060	5.161 ⁺ ...OCH ₃ ..	160.2
Br	1.379	800.3	1.723	1.723...Br....	137.7
Sa. in mg:1010.9					

ad Versuch 15 :					
Pb	3.215	922.2	3.486	3.460...Pb....	716.9
	2.188	637.3	3.433		23.468
Base	1.511	302.4	4.996	5.030...OCH ₃ ..	156.1
	1.352	267.0	5.063		
Br	1.042	548.8	1.898	1.898...Br....	151.7
Sa. in mg:1024.7					

⁺Die Kontrollberechnung auf 1000 mg Einwaage erfolgte unter Berücksichtigung der dem Verhältnis $[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbBr}_2$ entsprechenden Menge OCH_3 .

gef.	mMol	in mg	mMol pro Mittel-	Kontroll-	Ausbeute
	Einwaage		1000 mg wert	berechnung	in mMol
			Einwaage in mMol	Ion	Pb
ad Versuch 16a :					
Pb	2.023	667.6	3.030	3.068...Pb....	635.7
	1.046	336.7	3.106		
Base	1.546	336.7	4.591	4.602...OCH ₃ ..	142.8
J	1.104	825.2	1.337	1.534...J.....	194.7
Sa. in mg: 973.2					
Kontrollberechnung für 1000 mg Einwaage unter Berücksichtigung der für [Pb(OCH ₃) ₂] ₃ ·PbJ ₂ geforderten mMol Jodid bzw. Metnoxin.					
ad Versuch 16b :					
Pb	2.120	660.7	3.208	3.208...Pb....	664.7

Base	3.222	660.7	4.876	4.874...OCH ₃ ..	151.3
	2.101	431.3	4.871		
J	0.692	431.3	1.604	1.604...J.....	205.6
Sa. in mg: 1019.6					
Die Jodidprobe wurde durch fünfstündiges Erwärmen in verd. Salpetersäure gelöst.					
ad Versuch 17 :					
Pb	1.6375	490.5	3.338	3.338...Pb....	691.7

Base	1.893	373.0	5.075	5.020...OCH ₃ ..	155.8
	4.131	832.0	4.965		
J	0.846	504.9	1.676	1.671...J.....	215.7
	1.501	901.3	1.665		
Sa. in mg: 1059.6					
ad Versuch 18 :					
Pb	1.596	428.6	3.723	3.707...Pb....	768.1
	1.360	368.4	3.691		21.762
Base	1.781	428.6	4.155	4.138...OCH ₃ ..	128.4
	1.110	269.9	4.122		
Cl	0.852	269.9	3.157	3.157...Cl....	111.9
	1.274	403.6	3.156		
Sa. in mg: 1008.4					
ad Versuch 19a :					
Pb	2.001	532.3	3.759	3.758...Pb....	778.7
	1.520	404.5	3.757		14.106
Base	1.878	300.4	6.251	6.247...OCH ₃ ..	193.9
	3.678	589.1	6.243	1.269...F.....	24.1
Sa. in mg: 996.7					

gef.	mMol	in mg	mMol pro	Mittel-	Kontroll-	Ausbeute
		Einwaage	1000 mg	wert	berechnung	in mMol
			Einwaage	in mMol	Ion mg	Pb
ad Versuch 19b :						
Pb	1.670	423.2	3.946	3.921...	Pb.... 812.5	-----
	1.018	261.3	3.895			
Base	2.055	263.9	7.787	7.801...	OCH ₃ ... <u>242.1</u>	
	1.581	202.3	7.815		Sa. in mg:1054.6	
ad Versuch 20 :						
Pb	0.913	239.9	3.806	3.812...	Pb.... 790.1	17.098
	1.246	326.3	3.818			
Base	1.835	268.3	6.839	6.801...	OCH ₃ ... <u>211.1</u>	
	2.208	326.5	6.762	0.823...	F.... <u>15.7</u>	
					Sa. in mg:1016.9	
ad Versuch 21a :						
Pb	1.180	318.6	3.703	3.716...	Pb.... 770.0	9.908
	1.700	456.0	3.728			
Base	2.785	391.3	7.117	7.133...	OCH ₃ ... <u>221.4</u>	
	1.948	272.5	7.148	0.299...	F.... <u>5.7</u>	
					Sa. in mg: 997.1	
ad Versuch 21b :						
Pb	1.697	448.7	3.782	3.782...	Pb.... 783.7	22.181
	1.470	202.4	7.262	7.205...	OCH ₃ ... <u>223.6</u>	
Base	1.619	226.5	7.147	0.359...	F.... <u>6.8</u>	
					Sa. in mg:1014.1	
ad Versuch 21c :						
Pb	1.248	332.4	3.754	3.764...	Pb.... 780.0	15.205
	1.390	368.4	3.773			
Base	2.441	332.4	7.343	7.370...	OCH ₃ ... <u>228.7</u>	
	2.725	368.4	7.396	0.158...	F.... <u>3.0</u>	
					Sa. in mg:1011.7	

Tabelle 10 faßt die Details und die Ergebnisse, der anschließende Anhang die Analysendaten der einzelnen Versuche zusammen. Im Anhang sind auch eventuelle Änderungen gegenüber der allgemeinen Darstellungsweise angegeben. Zur Kontrolle wurden die bei der Analyse gefundenen und auf eine Einheitseinwaage von 1000 mg bezogenen mMol Blei, Base bzw. Halogen mit dem Atomgewicht bzw. Molgewicht von Pb, OCH_3 bzw. X multipliziert; das Übereinstimmen der derart berechneten Einwaage mit der Standardeinwaage von 1000 mg wurde als Beweis für die postulierte Zusammensetzung angesehen. Pb wurde mit ADTA titriert, Base (OCH_3) acidimetrisch und Halogenid nach VOLHARD bestimmt. Alkali wurde aus der Differenz : mMol durch Analyse gefundene Anionen - mMol Blei = mMol Alkali, Fluorid aus der Differenz : mMol Blei - mMol Base = mMol Fluorid berechnet. Bei Einsatz von Bleidifluorid war die Anwesenheit von Alkali (=Kalium) im Reaktionsprodukt nicht zu berücksichtigen, da Kaliumfluorid auf Grund der Kontrollberechnung nicht vorlag.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Bleidichlorid, Bleibromid, Bleidijodid und Dipyridiniumhexachloroplumbat mit Lithium- oder Natriummethoxid in abs. Methanol wird ein halogenhaltiges, in Methanol unlösliches Bleimethoxid der Zusammensetzung $\{[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbX}_2\}_x$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) erhalten. Bei Einsatz von LiOCH_3 ist der Halogenanteil noch größer. Weiter eine Erhöhung der NaOCH_3 -Konzentration mMol NaOCH_3 / ml CH_3OH bei gleichbleibendem Verhältnis $\text{NaOCH}_3 : \text{PbBr}_2$ = Verringerung der Lösungsmittelkonzentration (Versuche 11, 12a und 12b), noch eine Vergrößerung dieses Verhältnisses (Versuch 13a und 13b) führen zur vollständigen Substitution des Halogens. Bei erneuter Umsetzung des in Versuch 12b erhaltenen bromidhaltigen Bleimethoxids $\{[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbBr}_2\}_x$ mit Natriummethoxid (Versuch 14) wird eine weitere Substitution des Bromids ebenfalls nicht erreicht. --- Die Darstellung eines reinen Bleimethoxids $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ gelingt bei dem Reaktionspaar $\text{PbF}_2/\text{KOCH}_3$, wenn das Molverhältnis $\text{KOCH}_3 : \text{PbF}_2 = 10 : 1$ beträgt. (Versuche 21a bis 21c). Kurze Reaktionszeiten und niedrige Arbeitstemperaturen (0°C) verhindern eine bei Alkalimethoxidüberschuß und bei Rückflußkochen beobachtete Folgereaktion : $2 -\text{Pb}(\text{OCH}_3) \rightarrow -\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}- + \text{CH}_3\text{OCH}_3$. Sie wird erfaßt, a) bei der Kontrollberechnung, wenn über die Fehlergrenze von ± 10 mg

hinausgehende, über 1000 mg liegende Werte erhalten werden (wenn statt des Brückensauerstoffes -Pb-O-Pb- zwei Methoxygruppen $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ in Rechnung gestellt wurden), b) durch die stark schwankenden Basenanalysen (die -Pb-O-Pb- Brücken wurden von der Säure langsamer gespalten als die $\text{-Pb-OCH}_3\text{-}$ Bindungen (siehe Versuche 11, 13a, 13b, 15 und 19b).

Versuch 22: Untersuchung des thermischen Verhaltens von Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$

Durchführung: 2.7109 g Bleidimethoxid wurden innerhalb 2 Std. im Vakuum bis auf 185°C erhitzt. Nachdem Abkühlen wurde zurückgewogen : Gewichts Differenz : 4.2 mg. Eine Verfärbung wurde nicht beobachtet.

Analyse:

Einwaage : 572.7 mg

Base(Methoxid) ... 4.190 mMol Base gef. ... 7.316 mMol Base/
1000 mg Einwaage

Pb 2.163 mMol Pb gef. 3.777 mMol Pb/
1000 mg Einwaage

Kontrollberechnung:(F siehe Versuche 10 bis 21) :

3.777 mMol Pb 782.6 mg

7.316 mMol OCH_3 .. 227.1 mg

0.238 mMol F 4.5 mg

Sa. ...1014.2 mg

Ergebnis: Bleidimethoxid ist bis 185°C ohne Abgabe von flüchtigen Verbindungen und ohne Gelbfärbung (PbO -Bildung) stabil.

Versuch 23: Umsetzung von Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ mit Diboran

Versuch 23a; Durchführung: 582.5 mg (2.163 mMol) Bleidimethoxid, wurden in einer Schlenkfalle in 20 ml abs.Diäthyläther suspendiert, dann im Vakuum 320.5 mg (23.151 mMol BH_3) aufkondensiert. Beim gemeinsamen langsamen Auftauen auf -28°C unter Eigendampfdruck unter gelegentlichem Rühren mit dem Magnetrührer während 17 Std. verfärbte sich das weiße Bleidimethoxid nicht. Anschließend wurden Diboran und Äther zwischen -110 und -78°C abgezogen. Der Reaktionsrückstand war nach Aufwärmen auf Zimmertemperatur grau-braun. Er wurde beim Zersetzen mit ausgekochten Methanol schwarz.

Analyse:

Wasserstoff, während der Zersetzung mit Methanol entwickelt:
 0.641 mMol H_2 ($v = 136.9 \text{ ml}$, $p_i = 87 \text{ Torr}$, $p_a = 721.6 \text{ Torr}$,
 $T = 298.2^\circ\text{K}$),

B (nach Abziehen des Methanols im Destillat) : 0.249 mMol .

B : $\text{H}_2 = 1 : 2.57$.

Versuch 23b; Ansatz und Durchführung:

545.2 mg (2.025 mMol) Bleidimethoxid, 123.4 mg (8.914 mMol BH_3) Diboran; 15 ml abs. Diäthyläther. Reaktionszeit :

19 Std. bei -78°C , anschließend innerhalb von 4 Std. auf -36°C erwärmt. Durchführung sonst analog Versuch 23a.

Nach Abziehen alles Flüchtigen war der Rückstand schwach braun; er wurde beim Zersetzen mit angesäuertem Methanol dunkelgrau.

Analyse:

$\text{H}_2 = 0.4605 \text{ mMol}$ ($v = 135.8 \text{ ml}$, $p_i = 63.5 \text{ Torr}$, $p_a = 717.8 \text{ Torr}$, $T = 300.3^\circ\text{K}$),

B : 0.133 mMol . B : $\text{H}_2 = 1 : 3.462$.

Ergebnis des Versuchs 23: Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ reagiert mit einem Überschuß Diboran in Diäthyläther nur zu etwa 6 bis 10%. Ob Bleidiboranat $\text{Pb}(\text{BH}_4)_2$, in Diäthyläther unlöslich, gebildet wird oder das Diboran nur adsorbiert vorliegt, kann auf Grund der geringen Mengen nicht eindeutig bestimmt werden.

Versuch 24: Darstellung von Trimethylbleimethoxid durch Umsetzung von Trimethylbleibromid mit Natriummethoxid in abs. Methanol.

Durchführung:



In einem 100 ml -Einhalzmikrokolben mit seitlich angesetztem Hahn wurden unter Stickstoffspülung 0.7856 g Natrium in 60 ml abs. Methanol gelöst (= $34.17 \text{ mMol NaOCH}_3$). Zu dieser Lösung wurden 8.9109 g (26.821 mMol) Trimethylbleibromid auf einmal zugegeben. Nach Aufsetzen des Rückflußkühlers mit aufgesetztem Ätzkalitrockenrohr, wurde das Reaktionsgemisch 8 Std. am Rückfluß gekocht. Dabei ging der größte Teil des weißen Niederschlags in Lösung. Nach Abdestillieren des Methanols

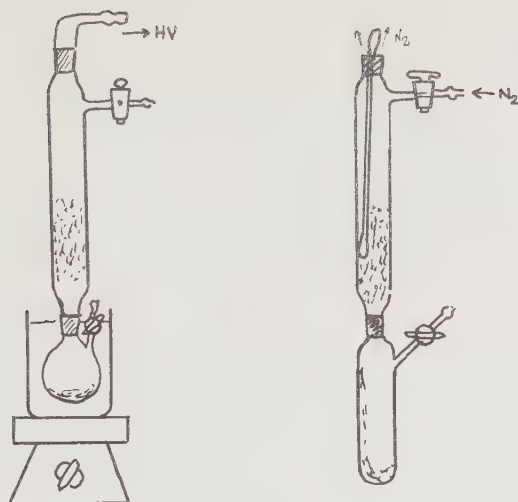


Abb.13

und Trocknen im HV bei Zimmertemperatur wurde der Reaktionsrückstand in der in Abb.13 abgebildeten Apparatur im HV sublimiert. Die für die Sublimation gewählte Verbindung des Reaktionskolbens mit dem Kondensationsrohr über einen Schliff gestattete nach Sublimationsende die Überführung des Sublimats unter Stickstoffspülung in eine Schlenkfalle ohne Gefahr der Hydrolyse oder Verschmutzung durch im Kolben zurückbleibende Sublimationsrückstände. Als Schliff-Fett bewährte sich KWS-Fett bis zu Temperaturen von 120°C. Die HV-Fette Leibold P oder Apiezon M und T wurden schon bei 60 - 80°C so flüssig, daß das Vakuum nicht mehr konstant gehalten werden konnte.

Der Hauptteil des Trimethylbleimethoxids sublimierte bei 75-90°C Badtemperatur. Ausbeute nach zweimaliger Sublimation 5.3161 g (18.762 mmol) .. 70.0 % d.Th..

Analyse:

(nach zweimaliger Sublimation)

Pb Einwaage : 339.2 mg .. 348.7 mg PbSO_4 .. 3.389 mMol/
1000 mg Einwaage

Base(Methoxid) Einwaage : 352.1 mg .. 1.151 mMol Base ...
3.269 mMol/1000 mg Einwaage
Einwaage : 433.2 mg .. 1.411 mMol Base ...
3.257 mMol/1000 mg Einwaage

(nach dritter Sublimation)

Pb Einwaage : 244.8 mg .. 256.7 mg PbSO_4 .. 3.458 mMol/
1000 mg Einwaage

Base(Methoxid) Einwaage : 493.6 mg .. 1.626 mMol Base ...
3.294 mMol/1000 mg Einwaage

Br Einwaage : 881.6 mg .. 0.165 mMol Br ... 0.187 mMol/
1000 mg Einwaage

mMol Pb bzw. Methoxid/1000 mg Einwaage theor.: 3.529.

Ergebnis: Trimethylbleibromid reagiert mit Natriummethoxid in abs.Methanol unter Bildung von Trimethylbleimethoxid. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist aber zu einem geringen Teil mit Trimethylbleibromid verunreinigt, das auch durch wiederholte Sublimation nicht völlig abgetrennt werden kann.

Versuch 25: Darstellung von Trimethylbleimethoxid
(CH_3)₃PbOCH₃ in Diäthyläther

Durchführung: In einem 100 ml-Mikro-Einmalskolben mit seitlich angesetztem Hahn, aufgesetztem Rückflusskühler und Ätzkalitrockenrohr wurden unter Stickstoffspülung zu 185.4 mMol Natriummethoxid, suspendiert in 125 ml abs.Diäthyläther, 21.9535 g (66.08 mMol) Trimethylbleibromid auf einmal zugegeben. Nach 24 Std. Rühren (Magnetrührer) bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert bzw. im HV abgezogen und das Reaktionsprodukt im HV in der in Abb.13 abgebildeten Sublimationsapparatur sublimiert. Die Substanz sublimierte in feinen, weißen Nadelchen ab : erste Anteile bei 60°C, der Hauptteil zwischen 70-100°C Badtemperatur.
Ausbeute : 13.35 g (47.1 mMol) .. 71.3 % d.Th..

Analyse:

Pb Einwaage : 358.2 mg .. 380.6 mg PbSO_4 .. 1.255 mMol Pb
.. 72.61 % Pb (theor.: 73.13 % Pb)

Lösungseigenschaften: Trimethylbleimethoxid ist gut löslich in Tetrahydrofuran, Chloroform, Methylenchlorid und Methanol, nach Erwärmen löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan und Benzol, schlecht löslich in Diäthyläther und unlöslich in Petroläther und Cyclohexan.

Ebullioskopisch in Chloroform; eine kryoskopische Bestimmung war wegen der schlechten Löslichkeit in Benzol nicht möglich.

MGtheor. 283.4

Einwaage : 294.8 mg Meßwert(gemittelt) : 3.361°
 Nullpunkt(gemit.) : 3.255°
 ΔT : 0.106°

$$MG = \frac{3.88 \cdot \text{Einwaage (in g)} \cdot 1000}{\text{Gramm Lösm.} \cdot \Delta T} = 363.8$$

Einwaage : 353.6 mg Meßwert(gemittelt) : 3.456⁰
Nullpunkt(gemit.) : 3.255⁰
 ΔT : 0.201⁰

MG bei Berücksichtigung beider Einwaagen : 422.0

Eine weitere Darstellung ist in folgender Tabelle zusammengefaßt.

mMol Me ₃ PbX	mMol NaOCH ₃	Ausbeute an Me ₃ PbOMe in mMol (%d.Th.)	Sublimations- bereich im HV in °C	Analyse : Base; Ein- berechn. waage mg Me ₃ PbOMe (mg) aus mMol Base
15.398	43.5	10.668 (69.3)	erste Anteile: 60-70, Hauptteil: ~ 80	333.2 331.5

Ergebnis: Trimethylbleimethoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ entsteht bei der Umsetzung von Trimethylbleinalogenid mit Natriummethoxid in Diäthyläther mit guter Ausbeute als farblose, im HV im Be-

+ In den Versuchen 25 bis 29 und im Versuch 33 werden bei der Bestimmung der Base (OCH_3) statt dem Prozentgehalt Alkoxid die mg $\text{R}_3\text{PbOR'}$ angegeben, die durch Multiplikation der titrierten mmol Base mit dem Molgewicht des $\text{R}_3\text{PbOR'}$ berechnet werden.

reich von 60 bis 100°C langsam sublimierende Substanz. Es ist nicht hygroskopisch und nur in stark polaren Lösungsmitteln gut löslich. Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform weist auf eine Assoziation bei Konzentrationszunahme. Das beim Lösen in Wasser entstehende Trimethylbleihydroxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOH}$ läßt sich als Base mit starken Säuren titrieren.

Versuche 26 bis 28: Darstellung von Trialkylbleimethoxid $\text{R}'_3\text{PbOR}''$ ($\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{nC}_3\text{H}_7, \text{nC}_4\text{H}_9$; $\text{R}'' = \text{CH}_3$) durch Umsetzung von Trialkylbleihalogenid $\text{R}'_3\text{PbX}$ mit Natriummethoxid in Äthern.

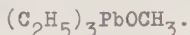
Durchführung (allgemeine Arbeitsweise):



In der in Versuch 24 beschriebenen Apparatur wurde unter Stickstoffspülung Natrium in abs. Methanol gelöst. Anschließend wurde das nicht umgesetzte Methanol abdestilliert und das zurückbleibende Natriummethoxid im HV getrocknet. Unter Stickstoffspülung wurde das abs. Lösungsmittel zupipettiert, dann das Trialkylbleihalogenid auf einmal zugegeben. Nach Aufsetzen des Rückflußkühlers (versehen mit einem Ätzkalitrockenrohr) wurde die Reaktionssuspension bei Raumtemperatur oder unter Rückflußkochen gerührt. Die ätherische Lösung färbte sich während dieser Zeit meist orange. Nach Filtrieren unter Feuchtigkeitsausschluß und Nachwaschen mit abs. Lösungsmittel wurde der Diäthyläther oder das Tetrahydrofuran bei Normaldruck oder an der Wasserstrahlpumpe abgezogen. Die zurückbleibenden schwach gelb gefärbten Kristalle oder das orange gefärbte zähe Öl wurde im HV in der in Abb. 13 abgebildeten Apparatur sublimiert. Die genannten Trialkylbleimethoxide $\text{R}'_3\text{PbOCH}_3$ sublimierten im HV ohne Zersetzung und kristallisierten aus der Dampfphase in bis zu Zentimeter langen farblosen Nadeln aus. Als Sublimationsrückstand blieben geringe Mengen eines orange bis rot-orange gefärbten zähen Harzes zurück. Da die dargestellten Trialkylbleimethoxide hygroskopisch sind, wurden alle Unter-

suchungen unter Stickstoffspülung durchgeführt.

Versuch 26: Darstellung von Triäthylbleimethoxid



Versuch 26a; Ansatz und Durchführung:

1.4 g Natrium ... 61 mmol NaOCH_3 , 1.7691 g (5.363 mmol)

Triäthylbleichlorid $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbCl}$; 70 ml Diäthyläther.

Reaktionszeit : 24-30 Std. bei Raumtemperatur.

Sublimationsbereich : 40-70°C, Hauptteil : 50-60°C.

Ausbeute : 1.2575 g (3.864 mmol) ... 72.1 % d.Th..

Analyse:

C,H-Analyse (Fa.Schoeller, Kronach/Ofr.) : C gef. 25.22 %, ber. 25.84 %, H gef. 5.53 %, ber. 5.58 %.

Zersetzungspunkt:

(in einem unter Stickstoff abgeschmolzenen Röhrchen)

66.5°C : schwache Gelbfärbung, 69°C : Hellbraun, 70°C :

die hellbraune Substanz wird schmierig. Zersp.: 67-69°C.

Triäthylbleimethoxid wird bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage unter Stickstoffatmosphäre oberflächlich braun.

Lösungseigenschaften:

Triäthylbleimethoxid ist sehr gut löslich in Tetrahydrofuran, Dioxan, Chloroform, gut löslich (z.Teil erst nach Erwärmen) in Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Petroläther, Benzol und Diäthyläther.

Molekulargewicht:

kryoskopisch in 25 ml Benzol; MG theor.: 325.43

Einwaage : 285.2 mg	Nullpunkt(gemittelt) : 2.948°
	Meßwert(gemittelt) : <u>2.748°</u>
	$\Delta T : 0.200^\circ$

$$\text{MG} = \frac{5.10 \cdot \text{Einwaage}(\text{in g}) \cdot 1000}{\text{Gramm Lösm.} \cdot \Delta T} = 330.9$$

Einwaage : 273.3 mg	Nullpunkt(gemittelt) : 2.748°
	Meßwert(gemittelt) : <u>2.560°</u>
MG = 337.2	$\Delta T : 0.188^\circ$

Versuch 26b; Ansatz und Durchführung:

2.44 g Natrium ... 106.1 mmol NaOCH_3 , 4.0589 g (10.844 mmol) Triäthylbleibromid (C_2H_5)₃PbBr; 60 ml Diäthyläther.
Reaktionszeit : 7 Std. bei 35°C.
Sublimationsbereich : 45-80°C.
Ausbeute : 2.0713 g (6.365 mmol) ... 58.7 % d.Th..

Analyse:

Pb Einwaage : 278.1 mg .. 262.1 mg PbSCl_2 .. 0.864 mmol Pb
 ... 64.37 % Pb, theor.: 63.67 %.

Base(Methoxid) Einwaage : 403.3 mg ... 1.260 mmol Base $\hat{=}$
 410.0 mg $\hat{\text{Ät}}_3\text{PbOCH}_3$,
 Einwaage : 241.8 mg ... 0.751 mmol Base $\hat{=}$
 244.4 mg $\hat{\text{Ät}}_3\text{PbOCH}_3$.

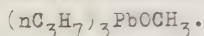
Zersetzungspunkt:

Die Probe wurde in das Schmelzpunktsröhrchen im HV einsublimiert. Nach dem Abschmelzen wurde durch langsames Aufwärmen des Schmelzpunktsapparates in einem Wasserbad der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt bestimmt.
Ab 75°C : Sintern, 81-83°C : Verkleben der Substanz unter Braunfärbung.

Eine Wiederholung der Darstellung (Versuch 26c) in 60 ml Tetrahydrofuran ergab bei 4.5816 g (14.799 mmol) Triäthylbleichlorid und 132.44 mmol NaOCH_3 als Ausgangssubstanzen 4.4676 g (13.728 mmol) Triäthylbleimethoxid (92.8 % d.Th. Ausbeute).

Ergebnis: Triäthylbleimethoxid (C_2H_5)₃PbOCH₃ entsteht bei der Umsetzung von Triäthylbleihalogenid mit Natriummethoxid in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran. Es ist im HV bei Badtemperaturen zwischen 50-60°C ohne Zersetzung sublimierbar. Der Zersetzungspunkt liegt je nach Probe- nahme zwischen 65 - 80°C. Die Verbindung ist hygroskopisch. Triäthylbleimethoxid ist sowohl in polaren, wie in unpolaren Lösungsmitteln löslich und liegt in Benzol monomer vor. Triäthylbleihydroxid (C_2H_5)₃PbOH, nach Hydrolyse des Methoxids in wässriger Lösung vorliegend, läßt sich wie eine Base mit starken Säuren titrieren.

Versuch 27: Darstellung von Tri-n-propylbleimethoxid



Ansatz und Durchführung:

1.43 g Natrium ... 62.20 mMol NaOCH_3 , 2.6957 g (7.248 mMol ,

Tri-n-propylbleichlorid $(\text{nC}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$; 60 ml Diäthyläther.

Reaktionszeit : 7 Std. bei 35°C .

Sublimationsbereich : $45\text{--}60^\circ\text{C}$.

Ausbeute : 1.8564 g (5.050 mMol) ... 69.7 % d.Th..

Analyse:

C,H-Analyse (Fa.Schoeller, Kronach/Ofr. , : C gef. 32.13 %, ber. 32.68 %, H gef. 6.51 % ber. 6.58 %.

Pb Einwaage : 337.0 mg .. 283.0 mg PbSO_4 .. 0.933 mMol Pb, 57.36 % Pb, theor.: 56.38%.

Base(Methoxid) Einwaage : 188.3 mg .. 0.504 mMol Base $\hat{=}$ 185.2 mg $\text{Pr}_3\text{PbOCH}_3$.

Zersetzungspunkt:

(analog Versuch 26b durchgeführt)

50.5°C : Sintern, $51 - 53^\circ\text{C}$: Schmelzen.

Lösungseigenschaften:

Tri-n-propylbleimethoxid ist in allen herkömmlichen Lösungsmitteln gut löslich.

Molekulargewicht:

kryoskopisch in 25 ml Benzol; MG theor.: 367.51

Einwaage : 342.2 mg	Schmelzpunkt(gemittelt) : 1.957°
	Meßwert(gemittelt) : 1.753°

MG = 389.2 ΔT : 0.204°

(Formel zur Berechnung des MG siehe Versuch 26a ,

Einwaage : 601.7 mg	Schmelzpunkt(gemittelt) : 1.753°
	Meßwert(gemittelt) : 1.385°

MG = 379.4 ΔT : 0.368°

Dipolmoment:⁺

$\mu = 3.118, 3.122$ D.. Mittelwert : 3.120 D.. nach Abzug der Atompolarisation $\mu_{15\%} = 3.117$ D; nach der Methode von Guggenheim in Benzol bei 25°C gemessen.

⁺Wir danken Herrn Priv.-Doz.Dr.H.Nott und Frl. G.Gramer herzlichst für die Durchführung der Dipolmessung.

Weitere Darstellungsversuche sind tabellarisch zusammengefaßt.

Vers. Nr.	mMol $\text{Pr}_3^{\text{n}}\text{PbCl}$	mMol NaOCH_3	ml Lösm.	Reaktionszeit	Ausbeute in mMol (% d.Th.)	Sublim. ber. im HV
27b	4.676	~43.5	40 ml $\text{Ät}_2\text{O}$	65 Std. bei Zt.	2.934 (62.75)	55-60°C
27c	10.824	~39.1	60 ml $\text{Ät}_2\text{O}$	20 Std. bei 35°C	9.085 (83.90)	40-50°C
27d	30.838	116.9	70 ml THF	36 Std. bei Zt.	25.061 (81.30)	50-65°C

Vers. Nr.	Schmp. in °C	Pb (theor. 56.38%)	Analyse Einwaage Base in mg (aus mMol verbrauchter Säure berechnete mg $\text{Pr}_3^{\text{n}}\text{PbOCH}_3$)
27b	51-52	53.05 %	310.3 mg (308.4 mg)
27c	---	----	659.8 mg (653.8 mg)
27d	---	54.35 %	193.7 mg (187.1 mg)

Ergebnis: Tri-n-propylbleimethoxid $(\text{nC}_3\text{H}_7)_3\text{PbOCH}_3$ entsteht bei der Umsetzung von Tri-n-propylbleihalogenid mit Natrium-methoxid in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran in guter Ausbeute. Es ist im HV bei Badtemperaturen zwischen 40-60°C ohne Zersetzung sublimierbar. Der Zersetzungspunkt liegt bei 51-53°C. Es ist sehr hygroskopisch, wie die allgemein um 2-4 %rel. zu niedrigen Werte der Basen- und Bleianalysen bestätigen. Tri-n-propylbleimethoxid ist in allen herkömmlichen Lösungsmitteln gut löslich und liegt in Benzol monomer vor. Tri-n-propylbleihydroxid $(\text{nC}_3\text{H}_7)_3\text{PbOH}$, nach Hydrolyse des Methoxids in Wasser, ist als Base mit starken Säuren titrierbar. Die Verbindung reizt von allen untersuchten Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3 am stärksten die Haut und die Schleimhäute der Nase und des Rachens.

Versuch 28: Darstellung von Tri-n-butylbleimethoxid
 $(nC_4H_9)_3PbOCH_3$.

Ansatz und Durchführung:

1.15 g Natrium ... 50.0 mMol $NaOCH_3$, 4.8584 g (11.735 mMol)

Tri-n-butylbleichlorid $(nC_4H_9)_3PbCl$; 70 ml Diäthyläther.

Reaktionszeit : 20 Std. bei $35^\circ C$.

Sublimationsbereich : $75-80^\circ C$, letzte Reste bis $100^\circ C$.

Ausbeute : 4.3819 g (10.698 mMol) ... 91.2% d.Th..

Analyse:

C,H-Analyse (Fa.Schoeller, Kronach/Ofr.) : C gef. 37.53 %, ber. 38.12 %, H gef. 7.07 %, ber. 7.38 %.

Pb Einwaage : 438.9 mg .. 317.5 mg $PbSO_4$.. 1.047 mMol Pb, 49.44 % Pb, theor. : 50.59 %.

Base(Methoxid) Einwaage : 908.8 mg .. 2.257 mMol Base $\hat{=}$ 924.4 mg Bu_3PbOCH_3 .

Zersetzungspunkt: $52-54^\circ C$: Sintern, $55.5-56^\circ C$: Schmelzen.

Lösungseigenschaften: Tri-n-butylbleimethoxid ist in allen herkömmlichen Lösungsmitteln gut löslich.

Molekulargewicht:

kryoskopisch in 25 ml Benzol; MG theor.: 409.59

Einwaage : 754.6 mg Nullpunkt (gemittelt) : 2.960°
 Meßwert (gemittelt) : 2.545°

MG = 421.9 ΔT : 0.415°

(Formel zur Berechnung des MG siehe Versuch 26a)

Ergebnis: Tri-n-butylbleimethoxid $(nC_4H_9)_3PbOCH_3$ entsteht bei der Umsetzung von Tri-n-butylbleichlorid mit Natrium-methoxid in Diäthyläther in guter Ausbeute. Es ist im HV bei Badtemperaturen zwischen $75-80^\circ C$ ohne Zersetzung sublimierbar. Der Zersetzungspunkt liegt bei $55-56^\circ C$. Die Lösungseigenschaften und die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanz entsprechen denen des Tri-n-propylbleimethoxids.

Versuch 29: Darstellung von Trimethylbleimethoxid durch Methanolyse von Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid

Durchführung:



In einem 50 ml-Einhalzmikrokölbechen mit aufgesetztem Rückflußkühler und Ätzkalitrockenrohr wurden 1.21 g (3.543 mmol) Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid (von Versuch 31) 4 Std. lang in 30 ml abs. Methanol unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das überschüssige Methanol bei Normaldruck abdestilliert und die letzten Reste an flüchtigen Verbindungen im HV abgezogen. Der zurückbleibende weiße Festkörper wurde im HV sublimiert (s. Versuch 24). Ausbeute: 0.71 g (70.7 % d.Th.).

Analyse:

Base(Methoxid) Einwaage: 230.0 mg .. 0.814 mmol Base $\hat{=}$ 230.7 mg $\text{Me}_3\text{PbOCH}_3$.

Ergebnis: Trimethylbleimethoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ entsteht in guter Ausbeute bei der Methanalyse von Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid.

Versuch 30: Konduktometrische Titration von Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{nC}_3\text{H}_7$) mit Natriummethoxid in Methanol

Durchführung:

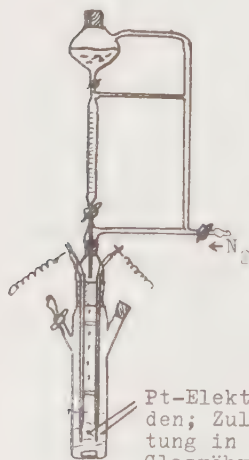


Abb. 14

Die Titration wurde in der in Abb. 14 abgebildeten Titrationszelle ausgeführt. Sie besteht aus einer am Boden eben abschließenden Falle mit seitlich angesetztem Hahn für die Stickstoffspülung und schrägem Schliffansatz für die Einführung der vorzulegenden Lösung. In die Falle wird ein Schliffaufsatz eingesetzt, der die beiden Pt-Elektroden hält. Eine darauf aufgesetzte Bürette enthält die Titerlösung, die über das in der Abb. ersichtliche Rohrleitungssystem durch Stickstoffspülung vor Luftfeuchtigkeit geschützt werden kann.

Tabelle 11

Vorgelegt : 370.9 mg $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ 1.309 mMol Zugetropft : NaOCH_3 : 0.288 mMol/ ml CH_3OH					Vorgelegt : 850.3 mg $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbOCH}_3$ 2.613 mMol Zugetropft : NaOCH_3 : 0.172 mMol / ml CH_3OH				
ml	mMol NaOCH_3	1+log mMol NaOCH_3	K· 10^{-3}	log (K· 10^{-3})	ml	mMol NaOCH_3	1+log mMol NaOCH_3	K· 10^{-3}	log (K· 10^{-3})
0	----	----	0.6· 10^{-2}	0.778-2	0	----	----	1.3· 10^{-1}	0.114-1
1	0.288	0.459	1.55	0.190	1	0.172	0.236	0.98	0.991-1
2	0.576	0.760	2.75	0.439	3	0.516	0.713	2.99	0.476
3	0.864	0.937	3.70	0.568	5	0.860	0.935	4.48	0.651
4	1.152	1.062	4.55	0.658	7	1.204	1.081	5.70	0.756
5	1.440	1.158	5.30	0.724	10	1.720	1.236	7.08	0.850
7.05	2.030	1.308	6.60	0.820	13	2.236	1.350	8.21	0.914
9.	2.592	1.414	7.65	0.884	16	2.752	1.440	8.95	0.952
12	3.456	1.539	8.85	0.947	19	3.268	1.515	9.73	0.988
15	4.320	1.636	9.85	0.993	25	4.300	1.634	10.5	1.021
					31	5.332	1.727	11.1	1.045
					40	6.880	1.838	12.0	1.079

Vorgelegt : 764.3 mg $(\text{nC}_3\text{H}_7)_3\text{PbOCH}_3$ 2.080 mMol Zugetropft : NaOCH_3 : 0.172 mMol/ ml CH_3OH				
ml	mMol NaOCH_3	1+log mMol NaOCH_3	K· 10^{-3}	log (K· 10^{-3})
0	----	----	1.21· 10^{-1}	0.083-1
1	0.172	0.236	1.12	0.049
3	0.516	0.713	3.01	0.479
5	0.860	0.935	4.49	0.652
7	1.204	1.081	5.77	0.761
10	1.720	1.236	7.19	0.857
13	2.236	1.350	8.04	0.905
16	2.752	1.440	9.03	0.956
19	3.268	1.515	9.89	0.995
25	4.300	1.634	10.7	1.029
31	5.332	1.727	11.2	1.049
39	6.708	1.827	11.9	1.076

Vorgelegt : 20 ml CH ₃ OH Zugetroppt : NaOCH ₃ : 0.288 mmol/ ml CH ₃ OH					Vorgelegt : 20 ml CH ₃ OH Zugetroppt : NaOCH ₃ : 0.172 mmol/ ml CH ₃ OH				
ml	mmol NaOCH ₃	1+log mmol NaOCH ₃	K · 10 ⁻³	log (K · 10 ⁻³)	ml	mmol NaOCH ₃	1+log mmol NaOCH ₃	K · 10 ⁻³	log (K · 10 ⁻³)
0	----	----	7.0 · 10 ⁻³	0.845-3	0	----	----	7.0 · 10 ⁻²	0.845-2
1	0.288	0.459	1.70	0.231	1.06	0.182	0.260	1.2	0.079
2.1	0.605	0.782	2.92	0.465	2.56	0.440	0.644	2.76	0.441
3.14	0.904	0.956	3.9	0.591	4.06	0.698	0.844	4.09	0.612
4.15	1.195	1.077	4.8	0.681	6.06	1.042	1.018	5.51	0.741
7.10	2.045	1.311	6.9	0.839	8.56	1.472	1.168	6.78	0.831
9.00	2.592	1.414	7.8	0.892	10.56	1.816	1.259	7.68	0.885
11.20	3.226	1.509	8.65	0.937	12.56	2.160	1.335	8.40	0.924
15.20	4.378	1.641	10.5	1.021	16.58	2.852	1.455	9.58	0.981
					23.56	4.052	1.608	10.91	1.038
					33.56	5.772	1.761	12.0	1.079
					43.56	7.492	1.875	13.1	1.117

Das Trialkylbleimetnoxid R₃PbOCH₃, in 20 ml abs.Methanol gelöst, wurde in der Messzelle vorgelegt, dann eine Lösung von Natriummethoxid in Methanol zugetroppt. Eine Minute nach jeder Zugabe wurde die Leitfähigkeit K als reziproker Widerstand in Ω^{-1} an einem Messgerät der Fa. "Wissenschaftlich-Technische Werkstätten"/Weilheim in Obb. abgelesen. Da nur ein Interesse an relativen Werten der Leitfähigkeit bestand, wurde die Zellkonstante nicht bestimmt. In Tabelle 11 sind die während der Titration abgelesenen Leitfähigkeitswerte für die Reaktionspaare R₃PbOCH₃/NaOCH₃ und CH₃OH/NaOCH₃ (= Verdünnungsfunktion des NaOCH₃ = Zugabe der verwendeten Natriummethoxidlösungen zu reinem Methanol) zusammengefaßt.

Ergebnis: In Gemischen von Trialkylbleimetnoxiden R₃PbOCH₃ mit Natriummethoxid in abs.Methanol ist konduktometrisch eine Komplexbildung nicht nachzuweisen.

Versuch 31: Darstellung von Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$

Durchführung:

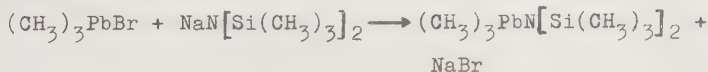


In einem 500 ml-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (mit aufgesetztem Ätzkalitrockenrohr), wurden zu 1.8 g (78.3 mMol) Natriumschnitzeln in 250 ml abs.Diäthyläther 7.0 g (77.6 mMol) Trimethylsilanol so eingetropft, daß bei der heftigen Reaktion der Natriumtrimethylsilyloxidbildung kein Überschäumen eintrat. Nach Zugabe von 26.0 g (78.3 mMol) Trimethylbleibromid wurde die Reaktionslösung 5 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Natriumbromids wurde der Äther bei Normaldruck, anschließend das zurückbleibende farblose Öl unter vermindertem Druck destilliert. Sdp.: $73^\circ\text{C}/10 \text{ mm}$. Ausbeute : 19.1 g .. 71.4 % d.Th., bezogen auf das eingesetzte $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$. Das Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid ist nicht so feuchtigkeitsempfindlich wie das Bistrimethylsilylamid-Derivat (s.Versuch 32), hydrolysiert jedoch an der Luft.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Trimethylbleibromid mit Natriumtrimethylsilyloxid $\text{NaOSi}(\text{CH}_3)_3$ entsteht mit guter Ausbeute Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$ das als farbloses Öl bei $73^\circ\text{C}/10 \text{ mm}$ (Lit.: $73^\circ\text{C}/10 \text{ mm}$ - 75) destilliert werden kann.

Versuch 32: Darstellung von Trimethylplumbylbistrimethylsilylamid $(\text{CH}_3)_3\text{PbN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$.

Durchführung:



In der in Versuch 25 beschriebenen Apparatur wurden in 120 ml abs.Diäthyläther 21.4 mMol Natriumbistrimethylsilylamid mit 7.2 g (21.67 mMol) Trimethylbleibromid auf einmal versetzt und die Reaktionssuspension unter Stickstoffspülung 9 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des Natrium-

bromids unter Feuchtigkeitsausschluss, wurde der Äther bei Normaldruck und der ölige, farblose Rückstand unter vermindertem Druck destilliert : Sdp.: $60^{\circ}\text{C}/15\text{ mm.}$ Ausbeute an inhomogener Flüssigkeit : $4.06\text{ g} = 2.837\text{ mmol}$ Trimethylplumtylbis(trimethylsilyl)amid .. 45.4% d.Th. bezogen auf das eingesetzte $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$.

Bei jeder Destillation, auch bei Verwendung einer eigens ohne Schliffe geblasenen Kurzwegdestillationsapparatur zersetzte sich das Destillat z.Teil unter Abscheidung eines weißen Festkörpers. Die Substanz wies überhaupt eine ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber neu zu benetztem Glas auf. Um klare Öle zu erhalten, wurden die bei dieser und bei analogen Darstellungen anfallenden Flüssigkeiten in ein Köhler



Abb.15

(Abb.15) abgefüllt, abgeschmolzen, und der weiße Festkörper durch Zentrifugieren in den kugelförmigen unteren Teil des Röhrchens gebracht. Anschließend konnten die reinen Öle weiter untersucht werden.

In den abgeschmolzenen Ampullen zersetzten sich die Öle nicht mehr weiter. Die einmal gebildete Niederschlagsmenge nahm nicht mehr zu. Die bei der Destillation

und die beim Zentrifugieren erhaltenen Öle stimmten in den IR-Spektren überein.

Die Darstellung des Natriumbis(trimethylsilyl)amids erfolgte nach U.WANNAGAT und H.NIEDERPRUEM²⁸ durch Rückflaskochen einer Suspension von Natriumamid mit Bis(trimethylsilyl)amin in Benzol bis zum Aufhören der Ammoniakabgabe (~ 7 Std. bei 15 g Disilylamin).



Nach Filtration unter Feuchtigkeitsausschluss wurde die benzolische Lösung bei Normaldruck eingeeengt, im HV von letzten Resten Benzol befreit und das zurückbleibende weiße Pulver in Diäthyläther gelöst.

Analyse:

Stickstoff nach Kjeldahl :

Einwaage : 284.7 mg. Abdestillierte Menge Ammoniak : $0.624\text{ mmol} \dots 3.265\% \sim 3.27\% \text{ N; N theor.: } 3.39\%.$

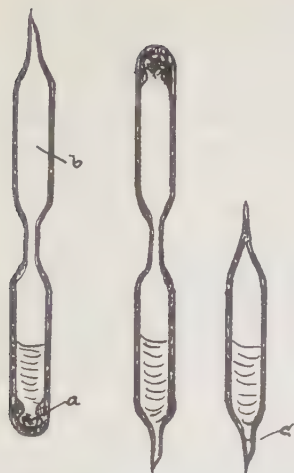
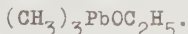


Abb. 16

Zur Bestimmung der Einwaage wurde in dem abgebildeten Röhrchen (Abb. 16) der Festkörper nach a abzentrifugiert, die Flüssigkeit durch Schwenken des Röhrchens nach b überführt und dieser Teil abgeschmolzen. Nach Wägung wurde die abgeschmolzene Spitze bei c angeritzt und das Röhrchen im Siedekolben der Kjeldahlapparatur unter 2n Schwefelsäure geöffnet. Nach Vertreiben des Ammoniaks wurden alle Ampullenteile gesammelt und trocken zurückgewogen. Die Gewichts Differenz entsprach der Einwaage.

Ergebnis: Trimethylplumbylbis(trimethylsilyl)amid entsteht bei der Umsetzung von Trimethylbleibromid mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid in Diäthyläther als ein farbloses, destillables Öl vom Siedepunkt $60^{\circ}\text{C}/15\text{ mm.}$ Es ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und wird schon durch geringste Spuren Wasser unter Bildung eines weißen, nicht näher identifizierten Festkörpers zersetzt.

Versuch 33: Darstellung von Trimethylbleiäthoxid



Durchführung:



In der in Versuch 24 beschriebenen Apparatur wurden zu 63.60 mmol Natriumäthoxid, in 60-70 ml abs. Diäthyläther suspendiert, 15.051 g (45.30 mmol) Trimethylbleibromid auf einmal zugegeben. Während des Rückflußkochens (4 Std.) färbte sich die Reaktionssuspension orangerot bis braun, der Nie-

derschlag (NaBr) blieb weiß. Nach Filtrieren und Nachwaschen mit Äther unter Feuchtigkeitsschluss wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in der in Versuch 24, Abb. 13 beschriebenen Apparatur sublimiert. Ab 50-60°C, zum größten Teil zwischen 90 bis 100°C sublimierte das Trimethylbleiäthoxid in Form feiner Nadelchen ab. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Analyse:

Pb Einwaage : 299.8 mg . 309.7 mg PbSO₄ .. 1.02 mmol Pb
.. 70.58 % Pb, theor.: 69.68 %.

Base(Methoxid) Einwaage : 419.5 mg .. 1.425 mmol Base $\hat{=}$
423.8 mg Me₃PbOÄt.

Einwaage : 277.4 mg .. 0.929 mmol Base $\hat{=}$
276.3 mg Me₃PbOÄt.

Zersetzungspunkt: ab 113°C : Sintern, 118°C : hellbraune Schmelze. Die Schmelze färbt sich schnell dunkelbraun.

Lösungseigenschaften: Trimethylbleiäthoxid ist gut löslich in Tetrahydrofuran, Chloroform und Äthanol, erst nach Erwärmen löslich in Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff, Diäthyläther, Benzol und Cyclohexan und schlecht löslich in Pentan.

Ergebnis: Trimethylbleiäthoxid (CH₃)₃PbOC₂H₅ entsteht bei der Umsetzung von Trimethylbleibromid mit Natriumäthoxid in Diäthyläther als teilweise ätherlösliche Substanz.

Es sublimiert im HV zwischen 90 - 100°C und zersetzt sich bei 118°C. Die Substanz ist nicht hygroskopisch und ist im festen Zustand in Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur monatelang haltbar, in ätherischer Lösung tritt jedoch Zersetzung unter Braunfärbung der Lösung ein.

Versuch 34: Versuch der Darstellung von Trimethylbleidiäthylamid (CH₃)₃PbN(C₂H₅)₂.

Durchführung:

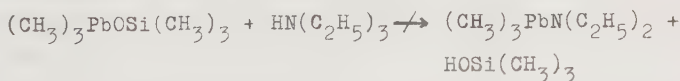


In der in Versuch 25 beschriebenen Apparatur wurden unter Stickstoffspülung zu einer Lösung von 22.75 mmol Lithiumdiäthylamid (dargestellt durch Versetzen einer Lithiummethyllösung mit Diäthylamin) in 100 ml abs. Diäthyläther 7.539 g

(22.69 mmol) Trimethylbleibromid auf einmal zugegeben. Die Reaktionssuspension erwärmte sich ein wenig und wurde gelb. Nach 24 Std. Rühren bei Raumtemperatur wurde der Äther abdestilliert, letzte Reste im HV abgezogen. Bei einem anschließenden Sublimationsversuch, der in Analogie zur Methoxidverbindung erfolgte (s. Versuch 24) sublimierte eine geringe Menge eines farblosen Festkörpers ab; der größte Teil des Reaktionsproduktes zersetzte sich bei 110°C Heizbadtemperatur unter Schwarzfärbung. Der Versuch wurde deshalb abgebrochen. Das Sublimat, das in Analogie zur Darstellung von Trimethylbleialkoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOR}$ als Trimethylbleidiäthylamid $(\text{CH}_3)_3\text{PbN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ angesehen wurde, wurde nach Brechen des Vakuums mit Stickstoff innerhalb eines Tages gelb.

Versuch 35: Aminolyse von Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid mit Diäthylamin

Durchführung:



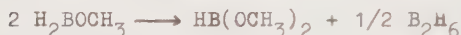
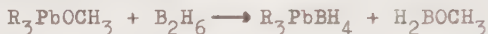
In einem 50 ml-Einhalzmikrokölbchen wurden 1.9 g Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid in 30 ml Diäthylamin (von Lithiumalanat abdestilliert) unter Stickstoffspülung 8 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Amins bei Normaldruck hinterblieb ein braunes Öl, dessen IR-Spektrum mit dem der Ausgangssubstanz identisch war.

Ergebnis: Trimethylplumbyltrimethylsilyloxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOSi}(\text{CH}_3)_3$ wird von Diäthylamin nicht unter Bildung eines entsprechenden Diäthylamids angegriffen.

Versuche 36 bis 40:

Umsetzung von Trialkylbleimethoxid R_3PbOCH_3 ($R=C_2H_5, nC_3H_7, nC_4H_9$) mit Diboran in Diäthyläther bei $-78^\circ C$. Darstellung der Trialkylbleiboranate R_3PbBH_4 und der Trialkylplumbane R_3PbH durch Methanolyse der Trialkylbleiboranate.

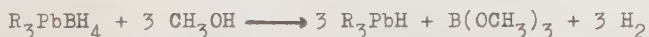
Allgemeine Arbeitsweise:



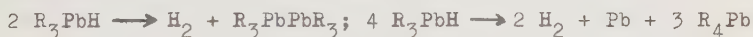
In einer Schlenkfalle mit seitlich angesetztem Schiffschen Hahn wurde unter Stickstoffspülung das frischsublimierte Trialkylbleimethoxid R_3PbOCH_3 eingeführt und durch Differenzwägung der evakuierten Falle die Einwaage bestimmt. Anschliessend wurde im HV Diäthyläther aufkondensiert, der zuvor mit einigen Millilitern Lithiumalanat-Diäthylätherlösung (Entfernen letzter Reste Feuchtigkeit) versetzt und durch mehrmaliges Auftauen im HV und Abdestillieren eines kleinen Anteils bei laufender Pumpe von gelöster Luft oder Stickstoff befreit worden war. Nachdem das Trialkylbleimethoxid im Äther (unter Eigendampfdruck des Äthers) nach Erwärmen auf Raumtemperatur sich gelöst hatte, wurde eingefroren und ein Überschuss Diboran aufkondensiert. Schon bei Schmelzbeginn der gefrorenen Ätherlösung und anschließend beim Umrühren der unter Eigendampfdruck bei $-78^\circ C$ gehaltenen Reaktionsmischung (beim Umrühren wurde das aufkondensierte Diboran vollständig gelöst, erkennbar an der Druckabnahme) nahm das Volumen des weissen Festkörpers deutlich zu (das beim Einfrieren wieder ausfallende Trialkylbleimethoxid löste sich beim Erwärmen der Ätherlösung auf $-78^\circ C$ nicht ganzlich wieder auf). Nach mehreren Stunden Stehen unter gelegentlichem Rühren wurde im HV Diboran bei -110 bis $-100^\circ C$, Äther, in Äther gelöstes Diboran und Methoxoboran bei -78 bis $-65^\circ C$ abgezogen; beide Anteile wurden gesondert aufgefangen. Der das Methoxoboran enthaltende Äther (in den Versuchen als Destillat bezeichnet) wurde mit ausgekochtem Methanol zersetzt, Wasserstoff und Bor bestimmt und aus der Differenz die mitabgezogene Menge an Methoxoboran (als mmol Methoxid " OCH_3 " angegeben) berechnet. Ein Teil des Methoxoborans konnte auch durch

Erhöhung der Badtemperatur von -78 auf -65°C nicht völlig vom im Reaktionsgefäß zurückbleibenden weißen Festkörper (R_3PbBH_4) abgezogen werden. Es wurde daher bei dessen Zersetzung mit ausgekochtem Methanol mit erfaßt.

Die Zersetzung des Boranats mit Methanol erfolgte durch langsames Auftauen zwischen -78°C und Raumtemperatur. Dabei wurde bei -78°C zum größten Teil nur der Borananteil zersetzt, daneben schied sich ein in Methanol unlösliches Öl ab, das mit etwas Bleistaub vermenget war. Auf Grund der Analyse wird das Öl als Trialkylplumban R_3PbH angesehen, der Bleistaub auf eine geringfügige Zersetzung des Plumbans zurückgeführt.



Erst bei höheren Temperaturen spaltete auch das Trialkylplumban langsam unter Bildung von gelben Hexaalkyldiplumban und farblosen Tetraalkylplumban Wasserstoff ab.



Die gelegentlich beschriebene unvollständige Wasserstoffbestimmung (statt $\text{B} : \text{H}_2 = 1 : 3.5$ wurde $1 : 3.2-3.5$ gefunden) wird auf die Unvollständigkeit der Wasserstoffabspaltung aus dem Trialkylplumban oder auf eine Abspaltung von bei der Wasserstoffbestimmung nicht mit erfaßten Alkanen RH zurückgeführt.



Zur Bestimmung des während der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Methanol gebildeten Bortrimethylesters $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ wurde nach der Wasserstoffbestimmung das Methanol abgezogen und im Destillat nach Versetzen mit Wasser die Borsäure titriert. Eine Bleibestimmung gelang in keinem Fall in befriedigender Weise.

Bei den Versuchen zur Bestimmung des Zersetzungspunktes der Trialkylbleiboranate R_3PbBH_4 war der Darstellungsweg analog.

Versuch 36: Darstellung von Triäthylbleiborant und Triäthylplumban $(C_2H_5)_3PbBH_4$ bzw. $(C_2H_5)_3PbH$.

Ansatz und Durchführung:

837.0 mmol (2.560 mmol $(C_2H_5)_3PbBH_4$, 18.442 mmol B_2H_6 , 15 ml Diäthyläther. Reaktionszeit: 24 Std. bei $-78^\circ C$

Analyse:

Destillat:

H_2 : 3.096 mmol ($v = 278,2$ ml, $p_i = 205.5$ Torr, $p_a = 725.9$ Torr, $T = 296.2^\circ K$).

B : 1.735 mmol

" OCH_3 " : aus der Differenz $3x$ mmol B - mmol H_2 : $3 \times 1.735 - 3.096 = 2.109$ mmol

Bei Annahme eines vollständigen Umsatzes müssen noch $2.560 - 2.109 = 0.451$ mmol " OCH_3 " im Reaktionsprodukt zurückgeblieben sein. Die Annahme eines vollständigen Umsatzes wurde dadurch bestätigt, daß nach Abziehen alles Flüchtigen auf den in der Reaktionsfalle zurückgebliebenen weißen Festkörper nochmals At_2O und B_2H_6 aufkondensiert werden und nach 42-stündigem Belassen bei $-78^\circ C$ kein weiteres Methoxoboran, sondern nur Diboran (B : $H_2 = 6.150$ mmol : 18.442 mmol = 1 : 2.999) abgezogen werden konnte.

Reaktionsprodukt:

H_2 : 8.062 mmol ($v = 981.7$ ml, $p_i = 153$ Torr, $p_a = 717.6$ Torr, $T = 298.8^\circ K$); 1 Std. nach Aufkondensieren des Methanols und langsamen Auftauen von -78 auf $-24^\circ C$: farblores Öl, schwach trübe Methanollösung und auf dem Öl schwimmender Bleistaub.

H_2 : nach ~ 15 Std. Stehen zwischen -30 und $-10^\circ C$: 1.080 mmol ($v = 262.0$ ml, $p_i = 76.5$ Torr, $p_a = 719.1$ Torr, $T = 297.7^\circ K$). Das Öl hatte nach diesen 15 Std. einen Gelbstich, die Wandung des Gefäßes war teilweise schwarz von erst in diesem Temperaturbereich ausgeschiedenem Blei. Die zimmerwarmen ($20^\circ C$) Rohrteile zwischen Reaktionsgefäß und Ausfrierfalle waren am Schluß von einem schwach angedeuteten, durchsichtigen Bleispiegel belegt : zersetztem At_3PbH , das zwischen -30 und $-10^\circ C$ zunehmend flüchtig ist und vor seiner Zersetzung in das Apparatsystem verdampft war. B = 2.835 mmol.

Deutung der B- und H₂-Analyse des Reaktionsproduktes bei Annahme einer vollständigen Bildung des Triäthylbleiborats :

Soll-H₂ aus Zersetzung des Borananteils 7.680 mMol

Soll-H₂ aus Zersetzung des Ät₃PbH 1.280 mMol

H₂ aus zurückgebliebenem Methoxoboran:

$B \triangleq H_n B(OCH_3)_{3-n} = 2.835 - 2.560 = 0.275 \text{ mMol},$

H₂ : 3 mMol B - mMol "OCH₃" = $3 \times 0.275 - 0.451 = 0.374 \text{ mMol}$

Soll-H₂ insges. 9.334 mMol

H₂ gef. 9.142 mMol

Δ 0.192 mMol

Der Fehlbetrag von 0.192 mMol H₂ wird, da die Zersetzung des Borananteils und des Methoxoborans bei den experimentellen Bedingungen als vollständig angesehen wird, auf unvollständige Zersetzung des Ät₃PbH oder eine Abspaltung von während der Analyse nicht erfaßten Äthans zurückgeführt.

Ergebnis: Bei Einwirken von Diboran auf Triäthylbleimethoxid in Diäthyläther bei -78°C wird in quantitativer Reaktion ein bei diesen Temperaturen nur wenig oder gar nicht löslicher weißer Festkörper gebildet, der auf Grund der Analyse als Triäthylbleiborant (C₂H₅)₃PbBH₄ angesehen wird. Bei der Zersetzung des Boranats mit Methanol bildet sich mit nur geringer Zersetzung bei -78°C Triäthylplumban (C₂H₅)₃PbH, das sich zwischen -30 bis -10°C langsam zersetzt. Ausbeute : ~85%.

Bei einem weiteren nicht näher beschriebenen Zersetzungsversuch eines Triäthylbleiborats mit Methanol wurde bei -78°C neben der Gasentwicklung in der schwach graustichigen Lösung ebenfalls ein farbloses, schweres Öl beobachtet, das jedoch schon nach etwa 1 Std. einen Gelbstich aufwies. Beim Belassen der methanolischen Emulsion während 50 Std. zwischen -78 und -35°C war das Öl bei -50°C gelb, bei -40°C schied sich aus der methanolischen Lösung von Neuem Blei ab.

Versuch 37: Darstellung von Tri-n-propylbleiborant und Tri-n-propylplumban (nC₃H₇)₃PbBH₄ bzw. (nC₃H₇)₃PbH.

Ansatz und Durchführung:

680.8 mg (1.852 mMol) (nC₃H₇)₃PbOCH₃, 150 mg (5.4 mMol) B₂H₆;

15 ml Diäthyläther. Reaktionszeit : ~ 23 Std. bei -78°C .

Analyse:

Destillat:

H_2 : 13.163 mmol (in 2 Anteilen gemessen : 1.: 13.113 mmol, $v = 987.0$ ml, $p_i = 246.1$ Torr, $p_a = 715.6$ Torr, $T = 297.1^{\circ}\text{K}$; 2.: 0.0502 mmol, $v = 132.7$ ml, $p_i = 7$ Torr, $p_a = 715.6$ Torr, $T = 296.8^{\circ}\text{K}$).

B : 4.668 mmol

" OCH_3 " (s. Versuch 36) : $3 \times 4.668 - 13.163 = 0.841$ mmol.

Bei Annahme eines vollständigen Umsatzes müssen noch $1.032 - 0.841 = 1.011$ mmol " OCH_3 " im nichtflüchtigen Reaktionsrückstand zurückgeblieben sein.

Reaktionsprodukt:

Zur Zersetzung des Boranats wurde das aufkondensierte Methanol innerhalb 1 Std. etappenweise von -78°C auf Raumtemperatur erwärmt. Nach anfänglich heftigem Gasen (Methanolyse des Borananteils) sammelte sich ein ganz schwach gelöstliches Öl am Boden an, eine Schwarzfärbung, wie sie bei den anderen Versuchen beobachtet wurde, trat nicht auf. Beim Erwärmen nahm der Gelbstich zu, bei -26°C wurde auch die Methanolphase schwach gelb, die bei -6°C trüb und grau wurde; beim Aufwärmen auf Raumtemperatur schied sich aus dem Methanol geringfügig Blei ab. Das Öl war nun gelb.

H_2 nach 1 Std.: 8.149 mmol ($v = 981.7$ ml, $p_i = 153.5$ Torr, $p_a = 718.7$ Torr, $T = 296.6^{\circ}\text{K}$).

Während des Abziehens des Methanols zwischen -40 bis -3°C während 15 Std. entwickelter H_2 : 0.3541 mmol ($v = 134.7$ ml, $p_i = 48.5$ Torr, $p_a = 722.8$ Torr, $T = 295.9^{\circ}\text{K}$).

B im abgezogenen Methanol : 3.015 mmol.

Im Reaktionsgefäß entwickelten sich aus dem gelben Öl (Entweichen von Gasblasen aus dem Öl sichtbar) während weiterer 36 Std. bei Raumtemperatur noch 0.4473 mmol H_2 ($v = 135.2$ ml, $p_i = 61.2$ Torr, $p_a = 725$ Torr, $T = 296.7^{\circ}\text{K}$). H_2 insgesamt entwickelt : 8.950 mmol

Deutung der B- und H_2 -Analyse des Reaktionsproduktes bei Annahme einer vollständigen Bildung des Tri-n-propylbleiboranats :

Soll-H₂ aus Zersetzung des Boranteils..... 5.556 mmol
 Soll-H₂ aus Zersetzung des Pr₃ⁿPbH 0.926 mmol
 H₂ aus zurückgebliebenem Methoxoboran :
 $B \triangleq H_n B(OCH_3)_{3-n} = 3.015 - 1.852 = 1.163 \text{ mmol},$
 $H_2 \rightarrow 3 \text{ mmol } B - \text{mmol "OCH}_3" = 3.489 - 1.011 \dots 2.478 \text{ mmol}$
 Soll-H₂ insges. 8.960 mmol
 H₂ gef. 8.950 mmol
 ▲ 0.010 mmol

Der Fehlbetrag von 0.010 mmol H₂ wird auf Analysenfehler zurückgeführt.

Ergebnis: Tri-n-propylbleimethoxid setzt sich mit Diboran in Diäthyläther bei -78°C quantitativ zu in Diäthyläther bei -78°C nur wenig oder gar nicht löslichem, weißen Tri-n-propylbleiboranat (nC₃H₇)₃PbBH₄ um. Das Boranat wird durch Methanol bei -78°C in schneller Reaktion unter Bildung von Tri-n-propylplumban (nC₃H₇)₃PbH zersetzt. Der größte Teil des Plumbans zersetzt sich erst zwischen -30°C und Raumtemperatur unter Abgabe von Wasserstoff (während 51 Std. 0.8014 mmol, theor.: 0.926 mmol). Die H₂-, B- und OCH₃-Werte der Analyse deuten darauf hin, daß das Tri-n-propylbleiboranat einen großen Teil des Methoxoborans, sowie etwas Diboran nicht nur adsorptiv, sondern chemisch gebunden zurückhält.

In einem zweiten Versuch (Versuch 37 b) waren 3.343 mmol (nC₃H₇)₃PbOCH₃ in 15 ml abs. Diäthyläther mit einem Überschuß Diboran während 30 Std. bei -78°C umgesetzt worden. --- Im "Destillat" wurden 6.244 mmol B und 15.827 mmol H₂ gefunden, d.n. 0.438 mmol "OCH₃" blieben im Reaktionsrückstand zurück.--- Im Reaktionsrückstand wurden 3.660 mmol B und insgesamt 12.169 mmol H₂ gefunden (-95 bis -78°C/20 Min : 5.067 mmol, -78 bis -55°C/30 Min : 5.464 mmol, nach Aufwärmen auf Raumtemperatur/2 Std.: 0.927 mmol und nach 2 Tagen bei Raumtemperatur : 0.711 mmol).während der Zersetzung wurden folgende Beobachtungen gemacht : bei -78°C : Methanolphase braun bis schwarz, ausgeschiedenes Öl: zuerst farblos, langsam schwach gelbstichig werdend; bei -55°C : Methanolphase noch immer undurchsichtig schwarz, gasf., Öl wird kanariengelber; beim weiteren Aufwärmen auf Raumtemperatur

war die Methanolphase anfänglich klar, der schwarze Bleisatz hatte sich abgesetzt. Das Öl war leitfähig und gabe schwach, die Gasentwicklung wurde jedoch zunehmend stärker. In Zusammenhang damit wurde auch die Methanolphase wieder schwarz. Nach zwei weiteren Tagen war das Öl intensiv gelb gefärbt.

Versuch 38: Bestimmung des Zersetzungspunktes von Tri-n-propylbleiboranat $(nC_3H_7)_3PbBH_4$.

Ansatz und Durchführung:

353.8 mg (0.963 mMol) $(nC_3H_7)_3PbOCH_3$, Diboranüberschuß (nicht gemessen); 15 ml Diäthyläther.

Reaktionszeit : 37.5 Std. bei $-78^\circ C$.

Analyse:

Destillat:

H_2 : 18.073 mMol (in mehreren Anteilen gemessen : 1.: 12.500 mMol, $v = 986.1$ ml, $p_i = 233$ Torr, $p_a = 718.9$ Torr, $T = 294.8$ Torr; 2.: 5.501 mMol, $v = 978.9$ ml, $p_i = 103.3$ Torr, p_a und T wie bei 1.; 3.: 0.072 mMol, $v = 132.7$ ml, $p_i = 10$ Torr, $p_a = 719$ Torr, $T = 294.8^\circ K$).

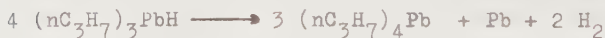
B : 6.335 mMol

" OCH_3 " (s. Versuch 36) : $3 \times 6.335 - 18.073 = 0.932$ mMol

Bei Annahme eines vollständigen Umsatzes müssen noch $0.963 - 0.932 = 0.031$ mMol " OCH_3 " im nichtflüchtigen Reaktionsrückstand zurückgeblieben sein.

Zersetzungspunkt:

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurde das weiße Tri-n-propylbleiboranat im abgeschlossenen Apparatusystem mit angesetztem Manometer im HV langsam erwärmt.



°C	Farbe	Zeit	p _{mm}	°C	Farbe	Zeit	p _{mm}
-78	weiß	0	0	- 4	schw.	155	2
-63	weiß	20'	0		grau		
-50	weiß	30'	0	+ 3	— " —	180'	3
-38	weiß	43'	0	+ 9	grau	205'	5
-23	weiß	110'	1	+20	grau	220'	7-10
-13	weiß	135'	1				

Der graue Festkörper wurde etwa 1 Monat bei -20°C (Eisschrank) belassen, anschließend wurde der während dieser Zeit freigesetzte Wasserstoff und Diboran bestimmt.

H₂ : 0.483 mMol (v = 135.5 ml, p_i = 65.2 Torr, p_a = 724.2 Torr, T = 293.1°K).

BH₃ (bei -78°C im HV abgezogen) : 0.988 mMol.

H₂ : 2.933 mMol (in 2 Anteilen gemessen : 1.: 2.853 mMol, v = 272 ml, p_i = 192.3 Torr, p_a = 724.1 Torr, T = 294°K; 2.: 0.080 mMol, v = 132.5 ml, p_i = 11.0 Torr, p_a = 724.0 Torr, T = 294.2°K),

B : 0.988 mMol; B : H₂ = 1 : 2.97.

Der Rückstand wurde auf Raumtemperatur gebracht : neben schwarzen Bleiflöckchen wurde ein farbloses Öl beobachtet. Nach Aufkondensieren von Methanol bildeten sich beim Erwärmen vernachlässigbare Mengen Wasserstoff :

0.0217 mMol H₂ (v = 132.1 ml, p_i = 3 Torr, p_a = 724 Torr, T = 293.5°K), B : 0.04 mMol.

Deutung der B- und H₂-Analyse bei Annahme einer vollständigen Bildung des Tri-n-propylbleiboranats :

Während eines Monats bei -20°C freigesetzt : 0.483 mMol H₂ und 0.988 mMol BH₃. Entsprechend der Zersetzungsreaktion wurden 0.963 mMol BH₃ und 0.482 mMol H₂ erwartet.

Ergebnis: Tri-n-propylbleiboranat ist bis etwa -35°C beständig. Es zersetzt sich bei -20°C innerhalb Tagen bis Wochen unter Bildung von Wasserstoff, Blei, Diboran und Tetra-n-propylplumban.

Versuch 39: Darstellung von Tri-n-butylbleiboranat und Tri-n-butylplumban $(nC_4H_9)_3PbBH_4$ bzw. $(nC_4H_9)_3PbH$.

Ansatz und Durchführung:

1051.9 mg (2.568 mMol) $(nC_4H_9)_3PbOCH_3$, 300 mg (10.8 mMol) B_2H_6 ; 35 ml Diäthyläther. Reaktionszeit: 19 Std. bei $-78^\circ C$.

Analyse:

Destillat:

H_2 : 33.744 mMol (in mehreren Anteilen gemessen :

1.: 16,291 mMol, $v = 1123.2$ ml, $p_i = 268.5$ Torr, $p_a = 715.6$ Torr, $T = 296.9^\circ K$; 2.: 10.925 mMol, $v = 984.7$ ml, $p_i = 205.1$ Torr, $p_a = 715.5$ Torr, $T = 296.5^\circ K$; 3.: 6.456 mMol, $v = 980.1$ ml, $p_i = 121.9$ Torr, $p_a = 715.6$ Torr, $T = 296.8^\circ K$; 4.: 0.072 mMol, $v = 132.8$ ml, $p_i = 10$ Torr, $p_a = 717$ Torr, $T = 294.8^\circ K$).

B : 12.015 mMol

" OCH_3 " (s.Versuch 36) : $3 \times 12.015 - 33.744 = 2.301$ mMol

Bei Annahme eines vollständigen Umsatzes müssen noch $2.568 - 2.301 = 0.267$ mMol " OCH_3 " im nichtabgetrennten Reaktionsrückstand sein.

Reaktionsrückstand:

Zur Zersetzung des Boranats wurde das aufkonzentrierte Methanol innerhalb 1 Std. etappenweise von $-78^\circ C$ auf Raumtemperatur erwärmt; bei $-78^\circ C$: heftiges Gasen, Schwarzfärbung der Reaktionssuspension, Abscheidung eines farblosen Öls; bei $-48^\circ C$: Methanolphase des Borananteils des Boranats beendet; Methanolphase durchsichtig, das farblose Öl vom Bleiteilchen durchsetzt; bei $-24^\circ C$: keine gegenüber $-48^\circ C$ geänderten Verhältnisse; bei $-9^\circ C$: Wiedereintrübung der Methanolphase, das Öl bleibt jedoch farblos; bei Raumtemperatur : Methanolphase undurchsichtig schwarz; aus der Methanolphase scheidet sich an der Wand ein Bleispiegel ab; das Öl nun schwach gelbstichig.

H_2 (nach 1 Std.) : 8.205 mMol ($v = 981.7$ ml, $p_i = 154.4$ Torr, $p_a = 719.1$ Torr, $T = 296.3^\circ K$).

H_2 (während und nach dem Abziehen des Methanols aus dem in der Reaktionsfalle zurückbleibenden Öl entwickelt) :

nach 15 Std.: (bei -40 bis $-9^\circ C$): 0.02867 mMol ($v = 132.2$ ml,

$p_i = 4$ Torr, $p_a = 722.8$ Torr, $T = 295.8^\circ\text{K}$); nach weiteren 36 Std. bei Raumtemperatur : 0.9951 mmol ($v = 139.2$ ml, $p_i = 132.2$ Torr, $p_a = 725$ Torr, $T = 296.6^\circ\text{K}$; Rest- H_2 nach einem Monat bei Raumtemperatur : 0.111 mmol ($v = 132.7$ ml, $p_i = 15.3$ Torr, $p_a = 726.6$ Torr, $T = 294.0^\circ\text{K}$).

H_2 insgesamt entwickelt : 9.340 mmol.

B(im abgezogenen Methanol) : 2.780 mmol.

Das Öl war bei Zersetzungsende kanariengelb.

Deutung der B- und H_2 -Analyse des Reaktionsproduktes bei Annahme einer vollständigen Bildung des Tri-n-butylbleiborانات.

Soll- H_2 aus Zersetzung des Borananteils 7.704 mmol

Soll- H_2 aus Zersetzung des Bu_3PbH 1.284 mmol

H_2 aus zurückgebliebenem Methoxoboran :

$\text{B} \triangleq \text{H}_n\text{B}(\text{OCH}_3)_{3-n} = 2.780 - 2.568 = 0.212$ mmol,

$\text{H}_2 = 3 \times \text{mmol B} - \text{mmol "OCH}_3" = 0.636 - 0.267. \underline{0.369 \text{ mmol}}$

Soll- H_2 insges. 9.357 mmol

H_2 gef. $\underline{9.340 \text{ mmol}}$

(Analysefehler) 0.017 mmol

Ergebnis: Diboran setzt sich mit Tri-n-butylbleimethoxid in Diäthyläther bei -78°C quantitativ zu einem bei -78°C nur wenig oder gar nicht löslichen Tri-n-butylbleiboranat $(\text{nC}_4\text{H}_9)_3\text{PbBH}_4$ um. Bei Einwirken von Methanol auf das Boranat bei -78°C wird Tri-n-butylplumban $(\text{nC}_4\text{H}_9)_3\text{PbH}$ freigesetzt, das sich erst bei höheren Temperaturen, bei Raumtemperatur innerhalb ein bis zwei Tagen zersetzt.

Versuch 40: Bestimmung des Zersetzungspunktes von Tri-n-butylbleiboranat $(\text{nC}_4\text{H}_9)_3\text{PbBH}_4$.

Ansatz und Durchführung:

515.3 mg (1.258 mmol) $(\text{nC}_4\text{H}_9)_3\text{PbOCH}_3$, Diboranüberschuß (nicht gemessen); 15 ml Diäthyläther.

Reaktionszeit: 2 Std. bei -78°C .

Analyse:

Destillat:

H_2 : 7.404 mmol (in mehreren Anteilen gemessen :

1.: 7.380 mmol, $v = 980.9$ ml, $p_i = 139$ Torr,

$p_a = 719.5$ Torr, $T = 296.3^\circ\text{K}$; 2.: 0.0237 mmol, $v = 132.1$ ml, $p_i = 33$ Torr, $p_a = 722.8$ Torr, $T = 295.5^\circ\text{K}$).

B : 2.838 mmol

" OCH_3 " (s.Versuch 36) : $3 \times 2.838 - 7.404 = 1.110$ mmol

Bei Annahme eines vollständigen Umsatzes müssen noch $1.258 - 1.110 = 0.148$ mmol " OCH_3 " im nichtflüchtigen Reaktionsprodukt sich befinden.

Zersetzungspunkt:

Die Untersuchung erfolgte analog Versuch 38.

$^\circ\text{C}$	Farbe	Zeit	p_{mm}	$^\circ\text{C}$	Farbe	Zeit	p_{mm}
-78	weiß	0	0	-16	weiß	50'	1.5-2.5
-64	weiß	10'	0	-7.5	weiß	20'	2.5
-51	weiß	20'	0	+ 1.5	schw.	10'	5.5
-39	weiß	30'	0		grau		
-29	weiß	40'	1.5				

Während der Zersetzung entwickelten sich 0.0322 mmol H_2 ($v = 132.2$ ml, $p_i = 4.5$ Torr, $p_a = 722.9$ Torr, $T = 296.3^\circ\text{K}$).

Das schwach graustichige Tri-n-butylbleiboranat wurde etwa 1 Monat bei -20°C belassen, anschließend wurde während dieser Zeit freigesetzter Wasserstoff und Diboran bestimmt.

H_2 : 0.290 mmol ($v = 134.0$ ml, $p_i = 39.7$ Torr, $p_a = 725.6$ Torr, $T = 294.0^\circ\text{K}$).

BH_3 (bei -78°C im HV abgezogen) : 0.687 mmol.

H_2 : 2.080 mmol (in 2 Anteilen gemessen : 1.: 1.876 mmol, $v = 273.8$ ml, $p_i = 125.9$ Torr, $p_a = 725.8$ Torr, $T = 294.7^\circ\text{K}$; 2.: 0.2036 mmol, $v = 133.4$ ml, $p_i = 27.8$ Torr, $p_a = 724.9$ Torr, $T = 292.1^\circ\text{K}$),

B : 0.687 mmol; B : $\text{H}_2 = 1 : 3.03$

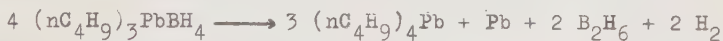
Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur schied sich ein Öl ab, das von groben Bleiflößchen durchsetzt war. Gasbläschen stiegen im Öl auf. Nach ~ 15 Std. war das Öl gelb. Während dieser Zeit entwickelter Wasserstoff : 0.3131 mmol H_2 ($v = 134.2$ ml, $p_i = 42.5$ Torr, $p_a = 724.9$ Torr, $T = 292.2^\circ\text{K}$). Anschließend wurde auf den während der Wasserstoffbestimmung mit flüss. Stickstoff gekühlten Reaktionsrückstand (der das während dieser Zersetzungsperiode entstandene Diboran enthielt) Methanol aufkondensiert.

Beim Auftauen wurde schon im schmelzenden Methanol heftige Gasentwicklung beobachtet (Methanolyse des BH_3), bei höheren Badtemperaturen wurde die Methanollösung gelbstichig, bei Raumtemperatur schied sich aus der Lösung Blei an der Gefäßwand ab.

H_2 : 1.983 mMol ($v = 274.2$ ml, $p_i = 132$ Torr, $p_a = 724.9$ Torr, $T = 292.8^\circ\text{K}$).

B : 0.709 mMol.

Deutung der B- und H_2 -Analyse bei Annahme einer vollständigen Bildung und während der Zersetzung eines vollständigen Zerfalls des Tri-n-butylbleiborانات.



Soll- H_2 0.629 mMol, Soll- BH_3 1.258 mMol.

Gefunden während eines Monats Stehen bei -20°C ... 0.322 mMol H_2 und 0.687 mMol BH_3 das entspricht $2 \times 0.322 = 0.644$ mMol zersetztem Boranat und 0.043 mMol BH_3 (beim Abziehen alles Flüchtigen nach Darstellungsende vom Boranat zurückgehalten).

Es müssen noch $1.258 - 0.644 = 0.614$ mMol Boranat unzersetzt im Reaktionsrückstand sich befunden haben, zusätzlich einige Reste an Methoxyboran.

Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur wurden freigesetzt : 0.313 mMol H_2 , das entspricht $2 \times 0.313 = 0.626$ mMol Boranat. Beim Zersetzen mit Methanol wurden gefunden : 0.626 mMol BH_3 und 0.083 mMol restliches $\text{H}_n\text{B}(\text{OCH}_3)_{3-n}$. Kontrolle :

B : $0.626 + 0.083 = 0.709$ mMol;

H_2 : $1.878 (= 3 \times 0.626) + 0.104 (= 3 \times 0.083 - 0.145 \text{ mMol "OCH}_3\text{"}) = 1.982$ mMol, gef. 1.983 mMol.

Boranat (inagesamt) : $0.644 + 0.626 = 1.270$ mMol, eingesetzt wurden 1.258 mMol Methoxid.

Ergebnis: Tri-n-butylbleiboranat $(\text{nC}_4\text{H}_9)_3\text{PbBH}_4$ ist bis etwa -35°C beständig. Es zersetzt sich bei -20°C innerhalb Wochen, bei Raumtemperatur innerhalb Stunden unter Bildung von Wasserstoff, Blei, Diboran und Tetra-n-butylplumban bzw. gelben Hexa-n-butyl diplumban.

Versuch 41: Umsetzung von Trimethylbleimethoxid mit
Diboran in Diäthyläther bei -78°C .

Ansatz und Durchführung:

781.8 mg (2.759 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$, 280 mg (10.0 mMol) B_2H_6 ;
30 ml Diäthyläther. Reaktionszeit : 20 Std. bei -78°C .

Die Vorbereitung des Reaktionsmediums Diäthyläther, die Durchführung der Umsetzung und die dabei gemachten Beobachtungen, sowie die Aufarbeitung der Reaktionssuspension ähnelte den Versuchen 36 - 40. Die dort der Umsetzung vorangegangene vollständige Lösung des Trimethylbleimethoxids wurde wegen Unlöslichkeit unterlassen.

Analyse:

Destillat:

(nach Aufkondensieren von ausgekochtem Methanol und Erwärmen auf Raumtemperatur. Die Lösung wurde dabei ab etwa 0°C infolge Bleiabscheidung undurchsichtig schwarz)

H_2 : 19.605 mMol (in mehreren Anteilen gemessen :

1. : 15.162 mMol, $v = 1122.0$ ml, $p_1 = 250.5$ Torr, $p_a = 720.5$ Torr, $T = 297.3^{\circ}\text{K}$; 2.: 3.816 mMol, $v = 977.1$ ml, $p_1 = 72.3$ Torr, $T = 296.9^{\circ}\text{K}$, $p_a = 720.5$ Torr; 3.:
0.627 mMol, $v = 136.8$ ml, $p_1 = 84.3$ Torr, $p_a = 719.3$ Torr, $T = 294.9^{\circ}\text{K}$).

B : 7.125 mMol.

Da das Destillat anscheinend $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ enthält, infolge Spaltung des $(\text{CH}_3)_3\text{PbBH}_4$ bei -78°C mit dem Äther, Methoxyboran etc. mitabgezogen, konnte eine Berechnung der mMol "OCH₃" analog den Versuchen 36 -40 nicht eindeutig durchgeführt werden; ein Teil des entwickelten Wasserstoffs stammte aus dem bei Raumtemperatur sich zersetzenden $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$.

Rückstand:

(nach Aufkondensieren von ausgekochtem Methanol auf das weiße Reaktionsprodukt, Aufwärmen und Belassen bei Raumtemperatur während 5 Std.)

H_2 : 7.872 mMol (in mehreren Anteilen gemessen :

1.: 5.696 mMol, $v = 979.1$ ml, $p_1 = 107$ Torr, $p_a = 719.4$ Torr, $T = 295^{\circ}\text{K}$; 2.: 1.907 mMol, $v = 274.2$ ml, $p_1 = 128$ Torr, $p_a = 719.5$ Torr, $T = 295.2^{\circ}\text{K}$; 3.: nach wei-

teren 5 Std. Stehen bei Raumtemperatur : 0.269 mmol,
 $v = 134.2 \text{ ml}$, $p_i = 37 \text{ Torr}$, $p_a = 719.5 \text{ Torr}$, $T = 296.0^\circ\text{K}$).

B : 2.558 mmol.

Ergebnis: Trimethylbleimethoxid reagiert mit überschüssigem Diboran in Diäthyläther bei -78°C unter Bildung eines farblosen, in Diäthyläther bei -78°C nur wenig oder gar nicht löslichen Trimethylbleiborans $(\text{CH}_3)_3\text{PbBH}_4$. Beim Abziehen des Äthers, des überschüssigen Diborans etc. bei -78°C zerfällt es zum Teil in seine Komponenten $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ und BH_3 . Ein Teil des Plumbans wird bei -78°C im HV beim Abziehen alles Flüchtigen mit abgezogen und zerfällt ab etwa 0°C unter Bleiabscheidung : dadurch wurden die B- und H_2 -Analysen des Destillats verfälscht und eine Deutung unmöglich gemacht.

Im folgenden Versuch 42 wurde deshalb untersucht, ob Trimethylbleiborans $(\text{CH}_3)_3\text{PbBH}_4$ vollständig bei der Umsetzung des überschüssigen Diborans mit Trimethylbleimethoxid gebildet wird, indem bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nur das Diboran bei -100°C im HV abgezogen wurde. Im darauffolgenden Versuch 43 wurde untersucht, ob der Austausch des schwach polaren Diäthyläthers gegen das unpolare n-Pentan eine Stabilisierung des Trimethylbleiborans bedingt.

Versuch 42: Darstellung von Trimethylbleiborans
 $(\text{CH}_3)_3\text{PbBH}_4$.

Ansatz und Durchführung:

1255.7 mg (4.432 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$, 135 mg (4.9 mmol) B_2H_6 ;
25 ml Diäthyläther. Reaktionszeit : 4 Std. bei -78°C .
Durchführung siehe Versuch 36--40 bzw. 41.

Aufarbeitung des Reaktionsproduktes:

Im Gegensatz zu der Darstellung des $(\text{CH}_3)_3\text{PbBH}_4$ im Versuch 41 wurde nach Reaktionsende nur überschüssiges Diboran bei -110 bis -100°C im HV abgezogen; das Abdestillieren des Diäthyläthers, der Methoxoborane und des Boran-Diäthylätherates $\text{BH}_3 \cdot \text{Ät}_2\text{O}$ bei -78°C wurde unterlassen, um ein Mit-

destillieren von Trimethylplumban $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$, wie es im ersten Versuch beobachtet worden ist, zu vermeiden.

Beim Aufwärmen des aufkondensierten Methanols auf -100°C löste sich das Boranat vollständig unter starkem Gasen und geringer Schwarzfärbung. Beim Aufwärmen auf -50°C wurde die Lösung schwarz. Während des nachfolgenden etappenweisen Erhöhen der Badtemperatur auf -15°C hörte die Gasentwicklung auf und der Bleistaub setzte sich ab. Eine zweite, schwerere Phase hatte sich nicht gebildet. Bei Raumtemperatur setzte für etwa 10 Min wieder heftige Gasentwicklung ein (Zersetzung des Trimethylplumbans), bei deren Abflauen die Lösung plötzlich infolge Bleiabscheidung wieder undurchsichtig schwarz wurde.

Während dieser Zersetzungsperiode hatten sich entwickelt 15.760 mMol H_2 (in mehreren Anteilen gemessen : 1.: 14.682 mMol, $v = 1121.9$ ml, $p_i = 241.2$ Torr, $p_a = 711.8$ Torr, $T = 295.6^\circ\text{K}$; 2.: 1.078 mMol, $v = 271.6$ ml, $p_i = 73.2$ Torr, $p_a = 712$ Torr, $T = 295.7^\circ\text{K}$). Nach weiteren 2 Std. Stehen bei Raumtemperatur entwickelten sich noch : 2.231 mMol H_2 ($v = 275.9$ ml, $p_i = 149.5$ Torr, $p_a = 711.4$ Torr, $T = 296.5^\circ\text{K}$) und im Laufe eines Tages weitere 0.454 mMol H_2 ($v = 135.9$ ml, $p_i = 62.0$ Torr, $p_a = 714.3$ Torr, $T = 297.6^\circ\text{K}$).

H_2 insgesamt : 18.445 mMol.

B(im abgezogenen Destillat) : 6.902 mMol.

Im abgezogenen Methanol-, Äther-, Borestergemisch wurden nach Zugabe von Wasser gelbliche, schwere Öltropfen beobachtet : $(\text{CH}_3)_4\text{Pb} + (\text{CH}_3)_3\text{PbPb}(\text{CH}_3)_3$, im Reaktionsgefäß blieben schwarze Schmierer zurück.

Deutung der B- und H_2 -Analyse:

H_2 erwartet aus Borananteil des Boranats ... 13.296 mMol

H_2 erwartet aus Plumbananteil des Boranats . 2.216 mMol

Sa.. 15.512 mMol

H_2 gef.. 18.445 mMol

Die Differenz $18.445 - 15.512 = 2.933$ mMol H_2 bzw. 6.902

mMol B (gef.) - 4.432 mMol B (berechnet für Boranat) =

2.470 mMol B entsprechen den als Nebenprodukt anfallenden

Methoxyboranen bzw. dem im Äther zurückgehaltenen Diboran.

Soll : $3 \times 2.470 = 7.410$ mMol "B-H"-+ "B-OCH₃"-Bindung,
gefunden : 2.933 mMol "B-H" + 4.432 "B-OCH₃" = 7.365 mMol.

Auf Grund der Analyse lag nach Abziehen des Diborans bei -100°C im Reaktionsgefäß zum größten Teil Dimethoxoboran $\text{HB}(\text{OCH}_3)_2$ als Nebenprodukt vor.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Trimethylbleimethoxid mit Diboran in Diäthyläther bildet sich bei -78°C Trimethylbleiboranat $(\text{CH}_3)_3\text{PbBH}_4$, das in Gegenwart von überschüssigem Diboran bei -78°C stabil ist und bei -100°C in Diäthyläther beim Abziehen des Diborans nicht in seine Komponenten Trimethylplumban $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ und Boran zerfällt. Bei der Methanolyse zwischen -100 und -15°C wird hauptsächlich der Borananteil des Boranats zersetzt; nur ein kleiner Teil des Trimethylplumbans $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ zerfällt in diesem Temperaturbereich, der größte Teil zerfällt erst bei Raumtemperatur mit abnehmender Geschwindigkeit innerhalb eines Tages.

Versuch 43: Wiederholung des Versuchs 41 in n-Pentan als Lösungsmittel.

Ansatz und Durchführung:

919.4 mg(3.245 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$, 190 mg(6.9 mMol) B_2H_6 ;
 20 ml abs. n-Pentan. Reaktionszeit : $4 \frac{1}{4}$ Std. bei -78°C .
Durchführung : siehe Versuch 41.

Aufarbeitung des Reaktionsproduktes und Analyse:

Nach Reaktionsende wurde überschüssiges Diboran bei -100°C , anschließend (in gesonderter Falle aufgefangen) n-Pentan, Methoxoboran etc. bei -78°C im HV während 4 Std. abgezogen.

Destillat:

Beim Aufwärmen und Belassen während 10 Std. bei Raumtemperatur wurde der Falleninhalte zunehmend schwarz und undurchsichtig. Gelegentlich wurde eingefroren und der entwickelte Wasserstoff bestimmt : H_2 insgesamt : 0.791 mMol
(1.: 0.105 mMol, $v = 133.4$ ml, $p_1 = 14.5$ Torr, $p_a = 711.7$ Torr, $T = 296.2^{\circ}\text{K}$; 2.: 0.491 mMol, $v = 136.3$ ml, $p_1 = 66.5$ Torr, $T = 296.3^{\circ}\text{K}$, $p_a = 711.5$ Torr; 3.: 0.184 mMol, $v = 133.9$ ml, $p_1 = 25.5$ Torr, $p_a = 714.0$ Torr, $T = 297.1^{\circ}\text{K}$;

4.: 0.011 mmol, $v = 132.6$ ml, $p_i = 1.5$ Torr, $p_a = 713.4$ Torr, $T = 296.6^\circ\text{K}$). Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung (Zerfall des bei -74°C mit abgezogenen Trimethylplumbans $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$) wurde das Destillat mit ausgekochtem Methanol zersetzt:

H_2 : 2.338 mmol ($v = 976.1$ ml, $p_i = 44.2$ Torr, $p_a = 711.3$ Torr, $T = 295.9^\circ\text{K}$).

B : 1.575 mmol.

" OCH_3 " : $3 \times 1.575 - 2.338 = 2.387$ mmol.

Rückstand:

Auf den weißen Rückstand wurde Methanol aufkonzensiert. Nach Aufwärmen auf -78°C war das Methanol schwarz, ein Öl als zweite Phase konnte nicht beobachtet werden; bei -55°C änderte sich das Aussehen nicht; bei -34°C hatte sich die relativ geringe Bleimenge abgesetzt, die Methanollösung gaste nur mehr wenig, ein Öl wurde nicht beobachtet; bei -20°C : gleiches Reaktionsbild wie bei -34°C . In diesem Temperaturbereich entwickelter Wasserstoff : 3.732 mmol ($v = 977.5$ ml, $p_i = 70.5$ Torr, $p_a = 711.5$ Torr, $T = 296.2^\circ\text{K}$). Beim Aufwärmen auf 0°C und speziell bei Raumtemperatur wurde die Gasentwicklung wieder heftig : nach einer halben Std. hatten sich 1.880 mmol H_2 ($v = 975.4$ ml, $p_i = 35.7$ Torr, $p_a = 714.1$ Torr, $T = 297^\circ\text{K}$) entwickelt; letzte Reste H_2 während weiterer 4 Std. 0.159 mmol ($v = 133.7$ ml, $p_i = 22$ Torr, $p_a = 714.1$ Torr, $T = 295.9^\circ\text{K}$). B(im abgezogenen Methanol) : 1.874 mmol.

Im Reaktionsrückstand wurden nach Auswaschen mit Wasser in der filtrierten Lösung noch 0.440 ml Base gefunden, die als 0.440 mmol unumgesetztes Trimethylbleimethoxid angesehen wurden.

Deutung der B- und H_2 -Analyse:

Eingesetzt : 3.245 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$; es reagierten mit Diboran : $3.245 - 0.440 = 2.805$ mmol.

Im Destillat : $0.791 \times 2 = 1.582$ mmol $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ und 2.387 mmol " OCH_3 "; im Rückstand müssen noch $2.805 - 2.387 = 0.418$ mmol " OCH_3 " vorliegen.

Im Rückstand : $2.805 - 1.582 = 1.223$ mmol $(\text{CH}_3)_3\text{PbBH}_4$,

und 1.874 mMol B (gef.) - 1.223 mMol B (Boranat) = 0.651 mMol $H_nB(OCH_3)_{3-n}$. Es müssen daher $1.223 \times 3.5 = 4.281$ mMol H_2 (Zersetzung des Boranats) und $3 \times 0.651 = 0.418 = 1.535$ mMol H_2 (Zersetzung des $H_nB(OCH_3)_{3-n}$) = 5.816 mMol H_2 insgesamt gefunden werden; bei der Methanolyse entwickelten sich 5.771 mMol H_2 .

Ergebnis: Trimethylbleimethoxid setzt sich mit überschüssigem Diboran in n-Pentan unvollständig zu Trimethylbleiboranat $(CH_3)_3PbBH_4$ um, das wegen der Indifferenz des Diborans gegenüber n-Pentan (keine Adduktbildung wie in Diäthyläther) schon beim Abziehen des Diborans bei $-100^\circ C$ zum Teil in seine Komponenten Trimethylplumban $(CH_3)_3PbH$ und Boran zerfällt.

Versuch 44: Bestimmung des Zersetzungsereichs von Trimethylbleiboranat $(CH_3)_3PbBH_4$.

Ansatz und Durchführung:

549.3 mg(1.939 mMol) $(CH_3)_3PbOCH_3$, 150 mg(5.4 mMol) B_2H_6 ; 15 ml Diäthyläther. Reaktionszeit : 2 1/4 Std. bei $-78^\circ C$. Durchführung : siehe Versuch 41.

Analyse:

Destillat:

(nach Zersetzen mit ausgekochtem Methanol wurde die Lösung zwischen $0^\circ C$ und Raumtemperatur schwarz)

H_2 : 19.977 mMol H_2 (in mehreren Anteilen gemessen :
1.: 18.868 mMol, $v = 1125.2$ ml, $p_i = 310.1$ Torr, $p_a = 722.8$ Torr, $T = 296.6^\circ K$; 2.: 0.769 mMol, $v = 138.0$ ml, $p_i = 102.5$ Torr, $p_a = 717$ Torr, $T = 295.0^\circ K$; 3.: 0.340 mMol, $v = 134.6$ ml, $p_i = 46.7$ Torr, $p_a = 722.8$ Torr, $T = 296.4^\circ K$).

B : 7.210 mMol.

Zersetzungspunkt:

(Die Bestimmung erfolgte analog Versuch 38).

$^\circ C$	Farbe	Zeit	p_{mm}	$^\circ C$	Farbe	Zeit	p_{mm}
-78	weiß	0	0	-26	weiß	40'	4
-64	weiß	10'	0	-14	weiß	50'	8.5-17
-50	weiß	20'	1	- 7	weiß	60'	24-35
-39	weiß	30'	2	+ 1	schw. grau	70'	→50

H_2 (während der Zersetzung entwickelt) : 0.362 mmol ($v = 134.7$ ml, $p_i = 49.6$ Torr, $p_a = 722.9$ Torr, $T = 296.3^\circ K$).
Nach einem Monat Stehen bei $-20^\circ C$ war der Festkörper völlig schwarz geworden, ein farbloses Öl hatte sich gebildet und Wasserstoff und Diboran waren freigesetzt worden.

H_2 : 0.540 mmol ($v = 136.0$ ml, $p_i = 72.0$ Torr, $p_a = 721.8$ Torr, $T = 291.0^\circ K$),

BH_3 : 1.598 mmol (bei $-78^\circ C$ im HV abgezogen) :

H_2 : 4.839 mmol (in 2 Anteilen gemessen : 1.: 4.813 mmol, $v = 284.4$ ml, $p_i = 311.8$ Torr, $p_a = 720.8$ Torr, $T = 295.5^\circ K$; 2.: 0.026 mmol, $v = 132.3$ ml, $p_i = 3.5$ Torr, $p_a = 720.1$ Torr, $T = 291.8^\circ K$),

B : 1.598 mmol; B : $H_2 = 1 : 3.028$.

Anschließend wurde ausgekochtes Methanol auf den Rückstand kondensiert und durch Erwärmen auf Raumtemperatur letzte Reste an Boranat etc. zersetzt :

H_2 : 0.076 mmol ($v = 132.7$ ml, $p_i = 10.5$ Torr, $p_a = 720$ Torr, $T = 295.1^\circ K$),

B : 0.105 mmol.

Deutung der B- und H_2 -Analyse:

Im Reaktionsgefäß lag bei Beginn der Zersetzung ein Gemisch von 1.598 mmol $(CH_3)_3PbBH_4$ (BH_3 gef.) und $(0.362 + 0.540) = 0.902 \times 2 = 1.804$ mmol $(CH_3)_3PbH_{gesamt} - 1.598$ mmol $(CH_3)_3PbH$ (im Boranat gebunden) = 0.206 mmol freies $(CH_3)_3PbH$ vor, daneben noch geringe Mengen nicht abgezogenen Methoxyborans : 0.105 mmol $H_nB(OCH_3)_{3-n}$ ($3 \times 0.105 - 0.076 = 0.239$ mmol " OCH_3 ").

Das Trimethylbleiboranat und das freie Trimethylplumban zersetzten sich innerhalb eines Monats unter Wasserstoffabspaltung, Abscheidung von Blei und Bildung von Diboran und Tetramethylplumban (farbloses Öl).

Im Destillat fanden sich neben freiem Diboran, der Hauptteil des Methoxyborans und etwas mitabgezogenes Trimethylplumban.

Soll- H_2 :

aus $(CH_3)_3PbH$ $1.939 - 1.804 = 0.135$ mmol

Plumban 0.068 mmol

aus $H_nB(OCH_3)_{3-n}$ $(3 \times 7.210) - (1.939 \text{ mMol}$
 $"OCH_3"$ eingesetzt - 0.239
 $\text{mMol } "OCH_3" \text{ im Rückstand) =}$
 $21.630 - 1.700 \dots\dots\dots 19.930 \text{ mMol}$
Sa. 19.998 mMol
 H_2 gef. 19.977 mMol

Ergebnis: Trimethylbleiborant (CH_3)₃PbBH₄ zerfällt in festem Zustand langsam ab -50°C, schneller ab etwa -15°C in Diboran und Trimethylplumban (CH_3)₃PbH, das seinerseits bei -20°C innerhalb eines Monats in Blei, Wasserstoff und Tetramethylplumban zerfällt.

Versuch 45: Versuch der Darstellung von Di-n-propylblei-dimethoxid $(nC_3H_7)_2Pb(OCH_3)_2$.

Ansatz und Durchführung:

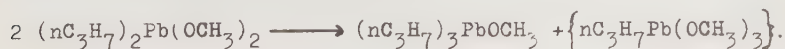
1.28 g Natrium 55.67 mMol NaOCH₃, 1.7066 g (4.685 mMol) Di-n-propylbleidichlorid $(nC_3H_7)_2PbCl_2$; 75 ml abs. Diäthyläther. Reaktionszeit : 2 Tage Rühren bei Raumtemperatur. Die Durchführung war den Versuchen 26 - 28 analog.

Nach Abdestillieren des Diäthyläthers wurde der Reaktionsrückstand mit abs. Tetrahydrofuran heiß extrahiert. Die THF-Lösung wurde nach Filtration unter Feuchtigkeitsausschluß eingeeengt; letzte Reste THF wurden im HV abgezogen. Bei einer HV-Sublimation sublimierten zwischen 80 - 90°C farblose Nadeln ab, die bei einer Wiederholung der Sublimation im Bereich : 35 bis 45°C absublimierten. Im Kolben blieb ein gelb-orange-gefärbtes Harz zurück. Schmp. des Sublimats : 45.5-47.5°C, C,H-Analyse (Fa.Schoeller, Kronach/Ofr.) : C gef. 33.32 % ber. 27.03 %, H gef. 6.66 % ber. 5.67 %.

Ausbeute : ~ 800 mg.

C,H-Analyse und Schmp. entsprechen Tri-n-propylbleimethoxid $(nC_3H_7)_3PbOCH_3$: C ber. 32.68 %, H ber. 6.58 %, Schmp. : 51 - 53°C. Ausbeute : 2.177~2.18 mMol

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Di-n-propylbleidichlorid mit Natriummethoxid in Diäthyläther zerfällt das entstehende Di-n-propylbleidimethoxid nach



Die Bildung des Trimethoxids wurde nicht nachgeprüft.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ein neuer Weg zur Darstellung von Trialkylplumbanen R_3PbH gefunden werden. Die Bemühungen, Plumban PbH_4 selbst zu erhalten, liefen erfolglos.

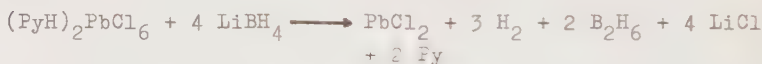
Auf drei verschiedenen Wegen wurde versucht, Plumban PbH_4 darzustellen :

a) Durch Umsetzung von Bleitetrachlorid $PbCl_4$ mit Lithiumboranat,

b) durch Reaktion von Diboran mit Bleitetramethoxid $Pb(OCH_3)_4$ und

c) durch Dismutation von Methylplumbanen $(CH_3)_n PbH_{4-n}$.

ad a) Bleitetrachlorid $PbCl_4$ bzw. das bei Zimmertemperatur stabile Dipyridiniumhexachloroplumbat $(PyH)_2 PbCl_6$ werden von Lithiumboranat zu Bleidichlorid reduziert, das seinerseits mit Lithiumboranat in undurchsichtiger Weise weiterreagiert.

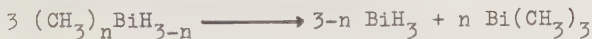


ad b) Bei der Umsetzung von Dipyridiniumhexachloroplumbat $(PyH)_2 PbCl_6$ mit Natriummethoxid entsteht nicht das erwartete Bleitetramethoxid $Pb(OCH_3)_4$, sondern ein Derivat des zweiwertigen Bleis, das in seiner Zusammensetzung den bei der Reaktion von Bleidihalogeniden mit Natriummethoxid entstehenden halogenhaltigen Bleimethoxiden entspricht.



Die geplante Umsetzung eines Bleitetramethoxids mit Diboran konnte daher nicht durchgeführt werden.

ad c) Die an Methylbismutanen $(\text{CH}_3)_n\text{BiH}_{3-n}$ mit Erfolg durchgeführte Dismutation bei -45°C , die zur Darstellung größerer Mengen Bismutan BiH_3 ⁷ führte, konnte auf Methylplumbane $(\text{CH}_3)_n\text{PbH}_{4-n}$ [an $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PbH}_2$ untersucht] nicht übertragen werden.



Eine Bildung von Plumban PbH_4 wurde nicht beobachtet.

Läßt man Diboran bei -78°C auf Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ in Diäthyläther einwirken, so enthält das Reaktionsprodukt nach Abzug alles Flüchtigen zu etwa 6 bis 10% Diboran als Boranaddukt oder Boranat. In Analogie zur Umsetzung von Zinn-dimethoxid $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ mit Diboran ⁴⁰, bei der Zinndiboranat $\text{Sn}(\text{BH}_4)_2$ entsteht, wird angenommen, daß in geringen Mengen auf dem Bleidimethoxid weißes Bleidiboranat $\text{Pb}(\text{BH}_4)_2$ entstanden ist, das infolge seiner Unlöslichkeit in Diäthyläther eine vollständige Abreaktion des Bleidimethoxids verhindert.



Wird statt Diäthyläther Tetrahydrofuran oder Dimethyldi-glykoläther als Reaktionsmedium verwendet, so färbt sich die Reaktionssuspension schon beim Schmelzen ($\sim 78^\circ\text{C}$) durch ausge-schiedenes Blei schwarz.

Das für diese Umsetzung benötigte Bleidimethoxid $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ entsteht bei 0°C bei der Reaktion von überschüssigem Kalium-methoxid mit Bleidifluorid als weiße, polymere, in den her-kömmlichen organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanz. Wird Bleidifluorid durch Bleidichlorid, -dibromid oder -di-jodid ersetzt und statt Kaliummethoxid Natriummethoxid ein-gesetzt, erhält man immer ein weißes, polymeres halogenhal-tiges Bleimethoxid der Zusammensetzung $[\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2]_3 \cdot \text{PbX}_2$.

Die für die Dismutationen benötigten Methylplumbane $(\text{CH}_3)_3\text{PbH}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PbH}_2$ wurden durch Umsetzung der entspre-chenenden Halogenide mit Lithiumalanat in Diäthyl- oder Dimethyl-äther dargestellt. Die Ausbeuten waren schlecht, die Trennung vom Lösungsmittel war ungenügend und zeitraubend.

In der Reaktion von Trialkylbleimethoxiden R_3PbOCH_3 mit Diboran in Diäthyläther oder *n*-Pentan konnte ein neuer Weg zur Darstellung größerer Mengen Trialkylplumban R_3PbH gefunden werden. Dabei entstehen primär quantitativ die entsprechenden weißen, ätherunlöslichen Trialkylbleiborane R_3PbBH_4 , die nach Abzug des Äthers und überschüssigen Diborans bis etwa $-35^\circ C$ stabil sind.



Läßt man auf diese Trialkylbleiborane bei $-78^\circ C$ Methanol einwirken, so zersetzt sich nur der Borananteil, das Trialkylplumban R_3PbH scheidet sich als methanolunlösliches, schweres Öl ab. Nur ein geringer Teil wird bei $-78^\circ C$ mit zersetzt (erkennbar an einer geringen Bleiabscheidung).



Triäthylplumban $(C_2H_5)_3PbH$, Tri-*n*-propylplumban $(n-C_3H_7)_3PbH$ und Tri-*n*-butylplumban $(n-C_4H_9)_3PbH$ konnten auf diese Weise mit einer Ausbeute von 80 bis 90% dargestellt werden. Sie zersetzen sich ab -40 bis $-20^\circ C$ unter Wasserstoffabspaltung, Bleiabscheidung und Bildung von Hexaalkylplumban R_3PbPbR_3 bzw. Tetraalkylplumban R_4Pb .



Trimethylbleiborant $(CH_3)_3PbBH_4$ zerfällt schon bei $-78^\circ C$ im HV langsam in Trimethylplumban $(CH_3)_3PbH$ und Diboran, so daß beim Abziehen des Lösungsmittels und Diborans ein Teil des freigesetzten Trimethylplumbans mit abkondensiert.

Die für die Darstellung von Trialkylbleiboranen nötigen Trialkylbleimethoxide R_3PbOCH_3 wurden durch Reaktion von Trialkylbleihalogenid mit Natriummethoxid in Diäthyläther oder durch Methanolyse von Trialkylplumbyltrimethylsilyloxiden gewonnen.



Triäthyl-, Tri-n-propyl- und Tri-n-butylbleimethoxid sind niedrig schmelzende ($50-80^{\circ}\text{C}$) Verbindungen, die in allen herkömmlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Sie sublimieren schnell im HV bei Badtemperaturen zwischen 40 bis 100°C und sind auf diese Weise leicht rein darzustellen. Sie sind hygroskopisch. Das mit einem Zersetzungsbereich von 200 bis 250°C , nicht hygroskopische, im HV zwischen 70 bis 100°C langsam sublimierende und nur in stark polaren Lösungsmitteln lösliche Trimethylbleimethoxid $(\text{CH}_3)_3\text{PbOCH}_3$ fällt aus dieser Reihe heraus. IR-Spektren lassen den Schluß zu, daß in dieser Verbindung, wie in den Trimethylbleihalogeniden $(\text{CH}_3)_3\text{PbX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) Koordinationspolymere mit Sauerstoff- bzw. Halogenbrücken zwischen den Bleiatomen vorliegen.

Literaturverzeichnis

1. F.Paneth und O.Nöhring, Chem.Ber. 53, 1693 (1920).
2. F.E.Saalfeld und H.J.Svec, Inorg.Chem. 2, 46 (1963).
3. C.A.Kraus und W.N.Greer, J.Amer.Chem.Soc. 44, 2629 (1922).
4. R.K.Ingham, S.D.Rosenberg und H.Gilman, Chem.Rev. 60, 459 (1960).
5. E.Amberger, Angew.Chem. 72, 494 (1960).
6. W.E.Becker und S.E.Cook, J.Amer.Chem.Soc. 82, 6264 (1960).
7. E.Amberger, Chem.Ber. 94, 1447 (1961).
8. E.Amberger und M.R.Kula, Chem.Ber. 96, 2556 (1963).
9. F.Paneth und K.Fürth, Chem.Ber. 52, 2020 (1919).
10. F.Paneth und A.Johannsen, Chem.Ber. 55, 2622 (1922).
11. F.Paneth, M.Matthies und E.Schmidt, Chem.Ber. 55, 775 (1922).
12. G.Schultze und E.Müller, Z.phys.Chem. B 6, 267 (1930).
13. T.G.Pearson, P.L.Robinson und E.M.Stoddart, Proc.Roy.Soc. A 142, 275 (1933).
14. T.S.Piper und M.K.Wilson, J.Inorg.Nucl.Chem. 4, 22 (1957).
15. G.W.Schaeffer und M.Emilius, J.Amer.Chem.Soc. 76, 1203 (1954).
16. H.J.Emeléus und S.F.A.Kettle, J.Chem.Soc. 1958, 2444.
17. A.E.Finholt, A.S.Bond jr., K.E.Wilzbach und H.I.Schlesinger, J.Amer.Chem.Soc. 69, 2692 (1947).
18. W.L.Jolly, J.Amer.Chem.Soc. 83, 335 (1961).
19. E.Amberger, Habilitationsschrift, München 1961.
20. E.Wiberg und H.Nöth, Z.Naturforsch. 12b, 63 (1957).
21. G.Höckele, Doktorarbeit, München 1960.
22. G.Höllerer, Doktorarbeit, München 1963.
23. A.Neumaier, Doktorarbeit, München 1961.
24. W.Glasmann, Doktorarbeit, München 1962.
25. C.W.Moulton und J.G.Miller, J.Amer.Chem.Soc. 78, 2702 (1956).
26. E.D.Macklen, J.Chem.Soc. 1959, 1984.
27. E.Wiberg und R.Bauer, Z.Naturforsch. 6b, 392 (1951).
28. N.V.Sidgwick, Ann.Reports 20, 120 (1933), zitiert von R.S.Drago, J.Phys.Chem. 62, 353 (1958).
29. E.Wiberg, Die chemische Affinität, Walter de-Gruyter-Verlag 1951.
30. W.P.Neumann und H.Niermann, Ann. 653, 164 (1962).

31. E.Amberger und M.R.Kula, *Chem.Ber.* 96, 2560 (1963).
32. G.Sterr und R.Mattes, *Z.anorg.allgem.Chem.* 322, 319 (1963).
33. R.F.Chambers und P.C.Scherer, *J.Amer.Chem.Soc.* 48, 1054 (1926).
34. H.H.Anderson, *J.Amer.Chem.Soc.* 79, 4913 (1957).
35. G.J.M. van der Kerk, J.G.Noltes und J.G.A.Luijten, *J.Appl.Chem.* 7, 366 (1957).
36. H.G.Kuivila, A.K.Sawyer und A.G.Armour, *J.Org.Chem.* 26, 1426 (1961).
37. W.P.Neumann, *Angew.Chem.* 75, 225 (1963).
38. E.Wiberg, O.Dittmann, H.Nöth und M.Schmidt, *Z.Naturforsch.* 12b, 61 (1957).
39. T.C.Waddington, *J.Chem.Soc.* 1958, 4783.
40. M.R.Kula, Doktorarbeit, München 1962.
41. B.Szilard, *Z.Elektrochem.* 12, 393 (1906).
42. E.Chablay, *Compt.rend.* 153, 953 (1911); *Ann.de Chim. Serie 9*, 8, 167 (1917).
43. A.Geuther, *Ann.* 219, 56 (1883).
44. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8.Auflage Band 22, Kalium (1938), S.342.
45. L.Carius, *Ann.* 125, 87 (1863); siehe auch E.Grillot ⁴⁹.
46. I.Plöchl, *Chem.Ber.* 13, 1645 (1880).
47. E.C.Franklin, *Z.anorg.allgem.Chem.* 46, 1 (1905).
48. R.Weinland, R.Stroh, F.Paul und E.Baier, zitiert von E.Grillot
49. E.Grillot, *Bull.Soc.chim.France Serie 5*, 15, 284, 1031 (1948).
50. G.Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Teil II*, van Nostrand Comp. 1962.
51. F.K.Butcher, W.Gerrard, E.F.Mooney, R.G.Rees und H.A.Willis, *Spectrochim.Acta* 20, 51 (1964).
52. L.F.Dahl, G.L.Davis, D.L.Wampler und R.West, *J.Inorg. Nucl.Chem.* 24, 357 (1962).
53. G.E.Kimball, *J.Chem.Phys.* 8, 188 (1940), zitiert von L.E.Sutton *Chemische Bindung und Molekülstruktur*, Springer-Verlag 1961.
54. J.I.Jones und W.S.McDonald, *Proc.Chem.Soc.* 1962, 366.
55. R.Duffy und A.K.Holliday, *Proc.Chem.Soc.* 1959, 124.
56. R.Duffy, J.Feeney und A.K.Holliday, *J.Chem.Soc.* 1962, 1144.
57. G.J.M.van der Kerk, J.G.Noltes und J.G.A.Luijten, *Chem.a.Ind.(London)* 1958, 1290.

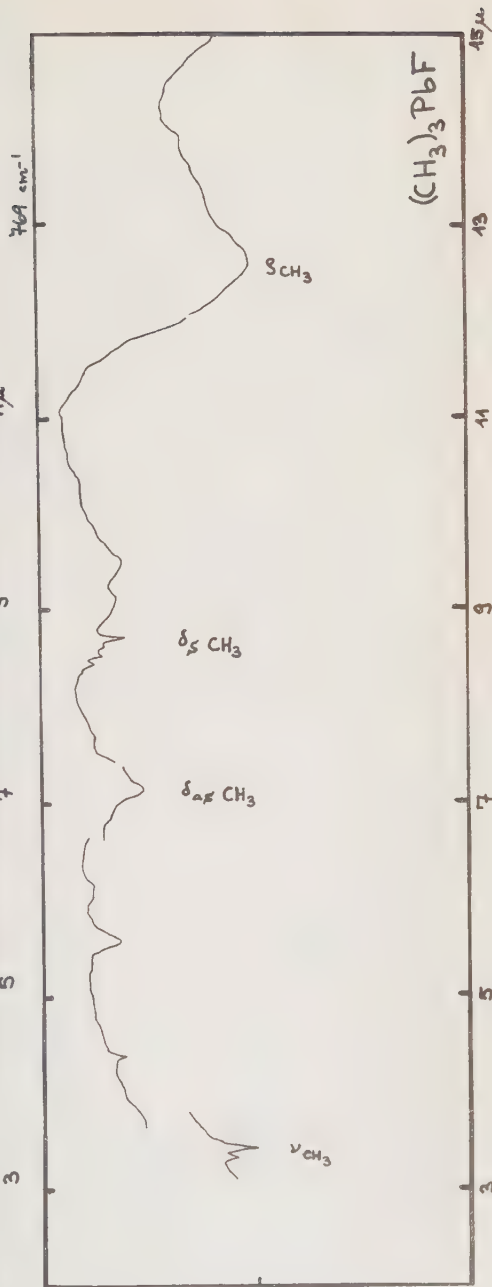
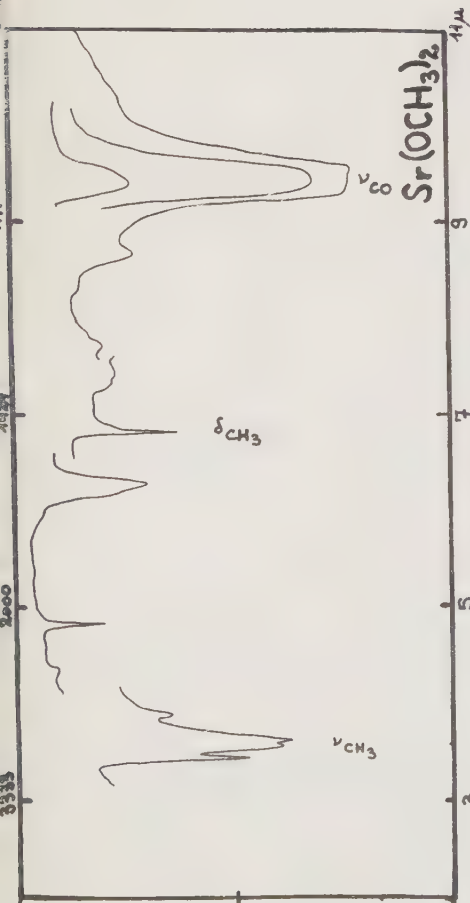
58. L.S.Foster, W.M.Bix und I.J.Gruntfest, J.Amer.Chem. Soc. 61, 1685 (1939).
59. E.Amberger und M.R.Kula, Chem.Ber. 46, 2562 (1963).
60. Yu.A.Aleksandrov, T.G.Brilkina und V.A.Shushunov, Doklady Akad.Nauk S.S.S.R. 136, 29 (1961); Trudy po Khim. i Khim.Tekhnol. 2, 329 (1959), 3, 381 (1960), referiert in CA 55, 27023g, 27027g.
61. H.Gilman und R.K.Abbott unveröffentlicht; referiert in Chem.Rev. 54, 101, Tabelle 13 (1954).
62. M.Schmidt und H.Schmidtbaur, J.Amer.Chem.Soc. 83, 2963 (1961).
63. H.Kriegsmann und S.Pischtschan, Z.anorg.allg.Chem. 308, 212 (1961).
64. R.Okawara, D.E.Webster und B.G.Rochow, J.Amer.Chem.Soc. 82, 3287 (1960).
65. R.Okawara, B.J.Hathaway und D.E.Webster, Proc.Chem.Soc. 1963, 13.
66. H.C.Clark und R.J.O'Brien, Inorg.Chem. 2, 740 (1963).
67. G.J.M.van der Kerk, J.G.A.Luijten und M.J.Janssen, Chimia 16, 10 (1962); Rec.Trav.chim. 81, 202 (1962).
68. H.C.Clark, R.J.O'Brien und J.Trotter, Proc.Chem.Soc. 1963, 85.
69. R.Okawara und H.Sato, J.Inorg.Nucl.Chem. 16, 204 (1961).
70. E.R.Lippincott und M.C.Tobin, J.Amer.Chem.Soc. 75, 4141 (1953).
71. R.Forneris und E.Funck, Z.Elektrochem. 62, 1130 (1958).
72. H.Kriegsmann, Z.Elektrochem. 61, 1088 (1957).
73. H.Kriegsmann, H.Hoffmann und S.Pischtschan, Z.anorg.allgem.Chem. 315, 283 (1962).
74. J.Goubeau und J.Jiménez-Barbera, Z.anorg.allgem.Chem. 303, 217 (1960).
75. H.Schmidtbaur und H.Hussek, J.Organomet.Chem. 1, 257 (1964).
76. H.Kriegsmann, Z.anorg.allgem.Chem. 294, 113 (1958).
77. H.Siebert, Z.anorg.allgem.Chem. 273, 170 (1953).
78. H.Kriegsmann und H.Hoffmann, Z.anorg.allgem.Chem. 321, 224 (1963).
79. O.Scherer und M.Schmidt, Angew.Chem. 75, 642 (1963).
80. G.L.Lewis, P.F.Oesper und C.P.Smyth, J.Amer.Chem.Soc. 62, 3243 (1940).
81. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band III, Teil 2, S.367.
82. W.P.Neumann und R.Sommer, Angew.Chem. 75, 788 (1963).
83. L.Malatesta und R.Pizzotti, Gazz.chim.ital. 73, 349 (1943).

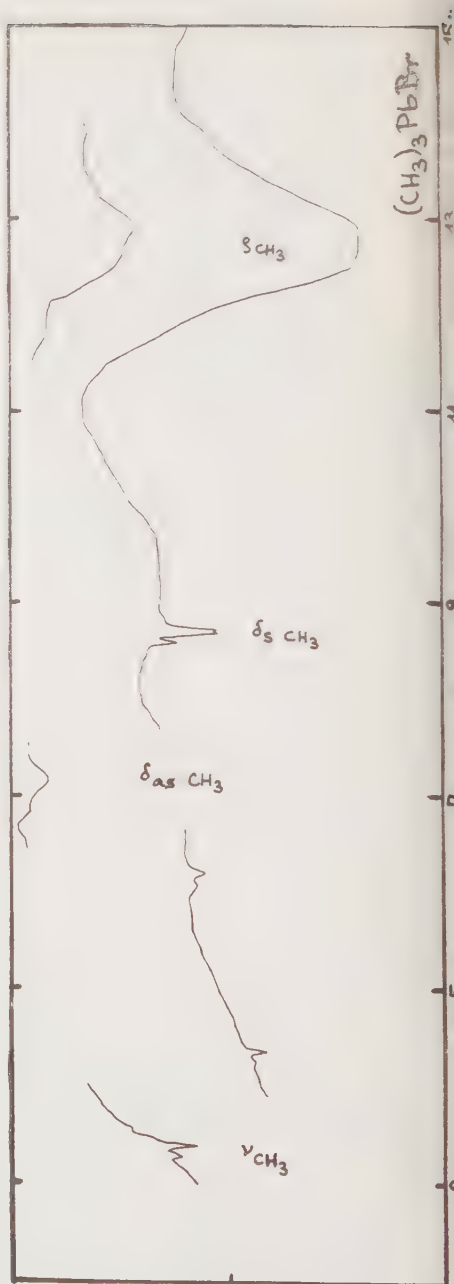
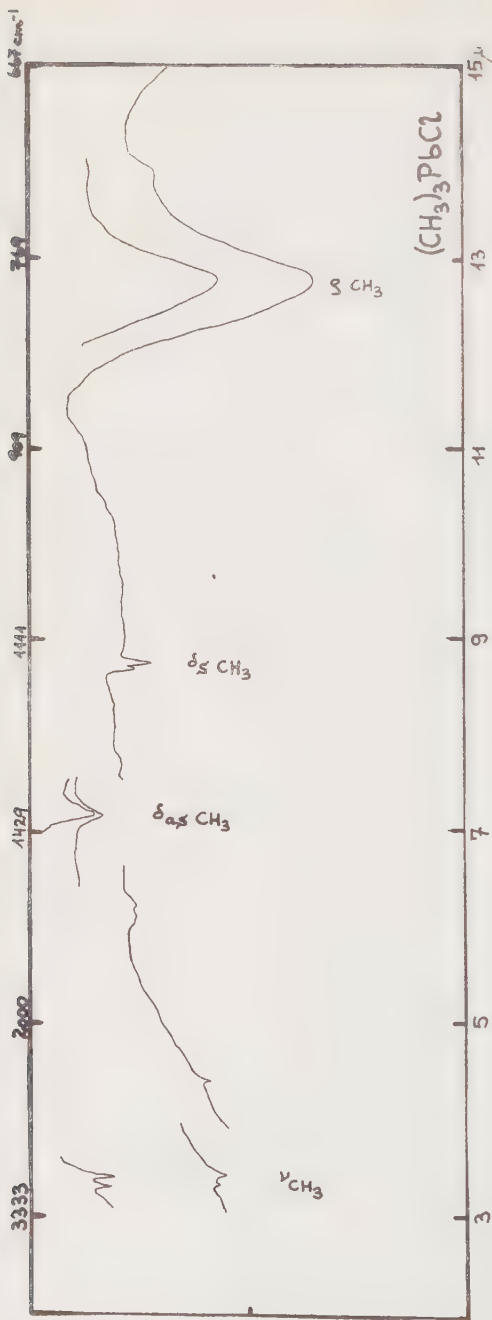
84. A.B.Burg und H.I.Schlesinger, J.Amer.Chem.Soc. 55, 4020 (1933).
85. H.C.Brown und P.A.Tierney, J.Amer.Chem.Soc. 80, 1552 (1958).
86. G.N.Schrauzer, Doktorarbeit, München 1956.
87. A.K.Holliday und W.Jeffers, J.Inorg.Nucl.Chem. 6, 134 (1958).
88. R.Criegee, P.Dimroth, K.Noll, R.Simon und C.Weis, Chem.Ber. 90, 1070 (1957); R.Criegee, P.Dimroth und R.Schempf, Chem.Ber. 90, 1337 (1957).
89. M.Schütze, Angew.Chem. 70, 697 (1958).
90. H.Lund und J.Bjerrum, Chem.Ber. 64, 210 (1931).
91. G.Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, F.Enke-Verlag, 1960.
92. E.Krause und A.von Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Berlin, Verlag Bornträger 1937.
93. R.Heap und B.C.Saunders, J.Chem.Soc. 1949, 2983.
94. B.C.Saunders und G.J.Stacey, J.Chem.Soc. 1949, 919.
95. A.E.Finholt, A.C.Bond und H.I.Schlesinger, J.Amer.Chem.Soc. 69, 1199 (1947).
96. O.Klejnot, Doktorarbeit, München 1955.
97. G.Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, F.Enke-Verlag, 1957.
98. U.Wannagat und H.Niederpruem, Chem.Ber. 94, 1540 (1961).
99. F.Oehme, Dielektrische Meßmethoden, Verlag Chemie 1958

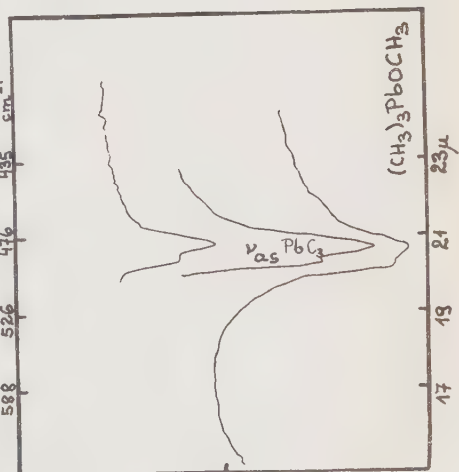
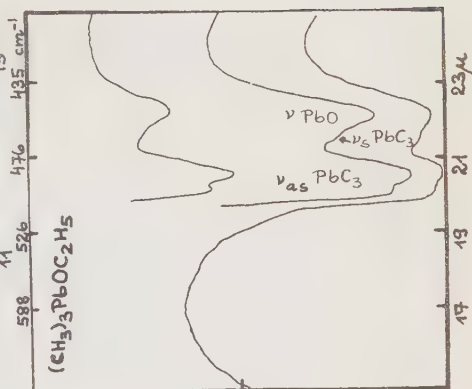
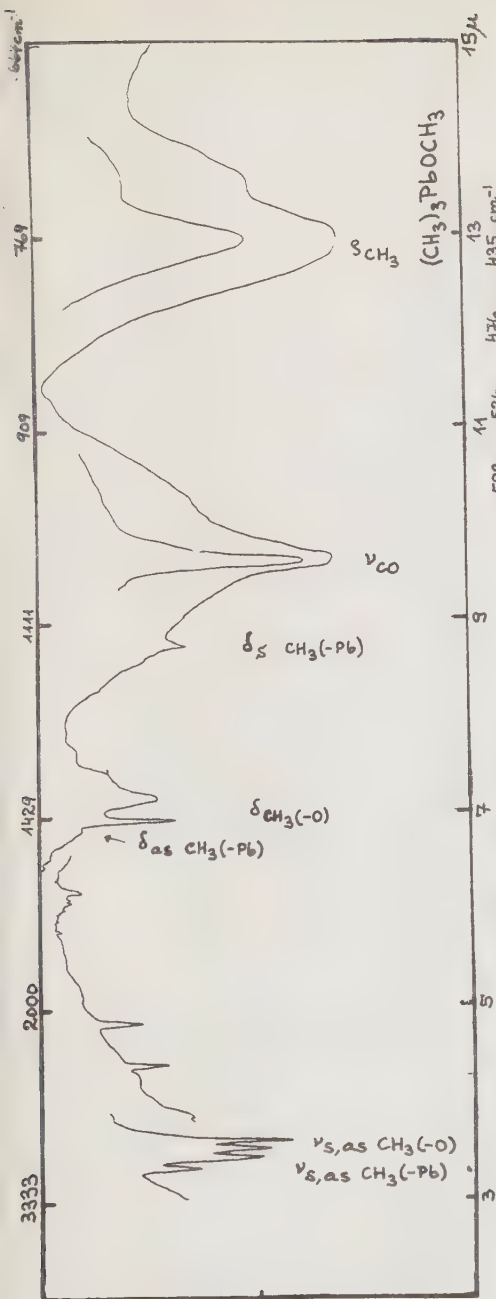


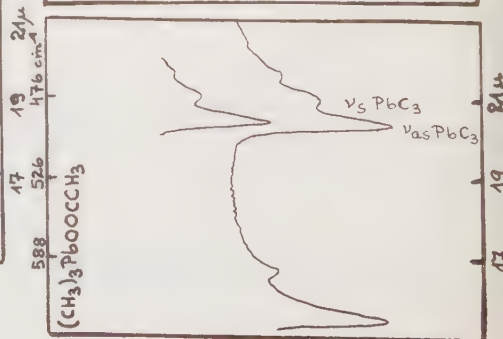
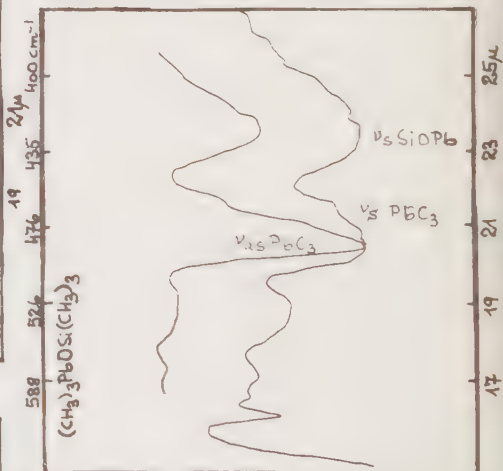
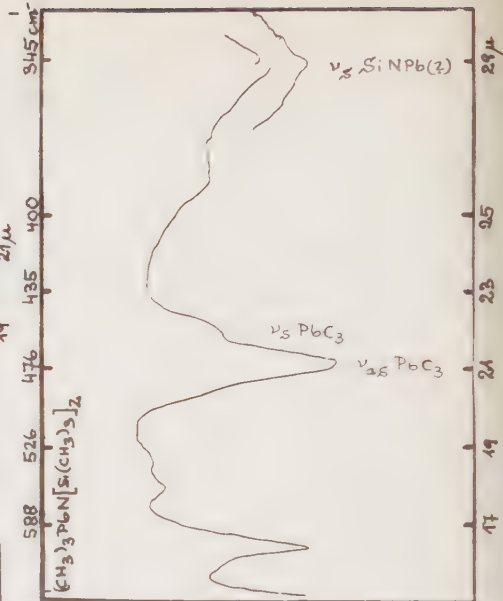
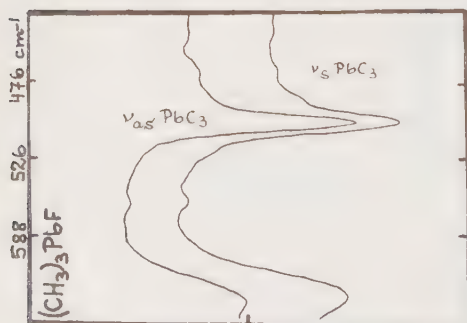
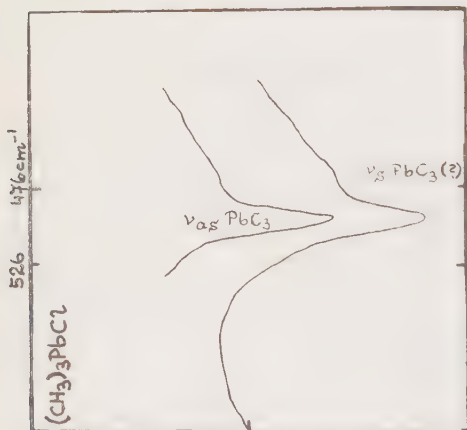
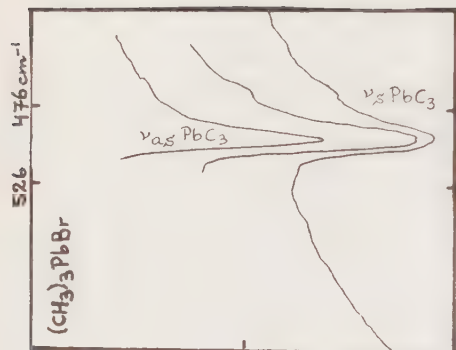
Die Spektren wurden im Bereich von 2 - 15 μ mit NaCl-, im Bereich von 15 - 25 μ mit CsCl-Optik aufgenommen. Die festen Verbindungen wurden als Nujolaufschlammung vermessen. Die zwischen 3 bis 4 und bei 7 μ liegenden starken Eigenbanden des Nujols sind nicht wiedergegeben. In diesem Bereich wurde das Spektrum einer Aufschlammung der Substanz in Hostaflon aufgenommen. Die diskontinuierliche Wiedergabe der Spektren ist darauf zurückzuführen.











Lebenslauf

Am 25. Jänner 1932 wurde ich als Sohn des Dr.rer.pol. Rüdiger Hönigschmid-Grossich und seiner Ehefrau Hertha, geb. Kindler in Aussig a.d.Elbe geboren. Nach der Volksschule in Herrnhut/Sachsen besuchte ich ab 1942 die Oberschule in Dresden und Aussig. Nach einer Unterbrechung von Winter 1944 bis Sommer 1946 trat ich in das humanistische Wasa-Gymnasium Wien IX ein, wo ich im Juni 1951 die Matura ablegte. Anschließend studierte ich ab Herbst 1951 an der Universität Wien Chemie. Im Herbst 1953 setzte ich meine Studien an der Universität München fort. Dort legte ich im Feber 1954 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Mai 1957 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Im Anschluß daran untersuchte ich im Rahmen meiner Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. E.Wiberg das Problem der Alkali-trisamido-boranate und -alanate. Ab Frühjahr 1961 führte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. E.Wiberg und Herrn Priv.Do. Dr. E.Amberger meine Doktorarbeit durch.

